



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q77235

Kazuya UENISHI, et al.

Appln. No.: 10/652,320

Group Art Unit: Pending

Confirmation No.: 1733

Examiner: Not yet assigned

Filed: September 2, 2003

For: INTERMEDIATE LAYER MATERIAL COMPOSITION FOR MULTILAYER RESIST  
PROCESS AND PATTERN FORMATION PROCESS USING THE SAME

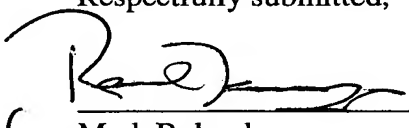
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

  
for Mark Boland  
Registration No. 32,197  
Reg. No. 47,125

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2002-256737

Date:

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 . 2 0 0 2 年 9 月 2 日  
Date of Application:

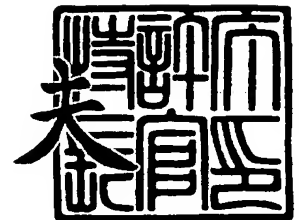
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 5 6 7 3 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 5 6 7 3 7 ]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42181

【提出日】 平成14年 9月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/11  
G03F 7/075

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 上西 一也

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 佐藤 健一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

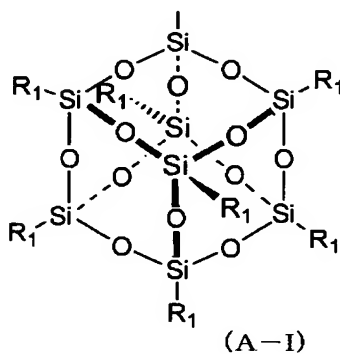
【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層レジストプロセス用中間層材料組成物及びそれを用いたパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (A-I) で表わされる基を側鎖に有する繰り返し単位を含む重合体を含むことを特徴とする多層レジストプロセス用中間層材料組成物。

【化 1】



$R_1$ は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基を表す。複数の $R_1$ は同一であっても異なっているもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路の製造において基板上に微細パターンを高精度に形成するリソグラフィ技術に関するもので、多層レジストプロセス、特に3層レジスト用中間層材料及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の高集積化が進み、リソグラフィ工程でのレジストパターンの微細化、高精度化が益々要求されてきている。これに対応すべく露光方法も、従来のg線、i線等の近紫外光からKrF、ArF更にはF<sub>2</sub>等のエキシマレーザー光、

EUV光、X線と高解像力化に向けた光源の短波長化技術開発が確実に進められようとしている。

一方、半導体集積回路の製造工程において生ずる基板の段差に基づくレジスト膜厚変動によるレジストパターンの寸法精度の低下が問題として生じていた。これに対しては、近年、段差基板を研磨し、平坦化するCMP技術の進歩により緩和される方向に来ている。これとは別に更に深刻な問題が生じている。露光光源の短波長化に伴い、レジスト材料の光吸収が益々強くなるため、芳香環をベースとした従来の有機高分子材料が使用できなくなり、また、光吸収低減とリソグラフィのプロセスウインドウ拡大のためレジスト膜の薄膜化が要求されてきており、もはや、これまでの単層レジストプロセスでは十分なドライエッチング耐性を確保できず、基板の高精度な加工が不可能な状況に来ている。

#### 【0003】

これらの問題の解決策として、多層レジストプロセス、中でも特に3層レジストプロセスが注目されている。

3層レジスト法は、以下のプロセスを含むものである。

- (a) 被加工基板上に有機材料からなる下層レジスト層を形成する。
- (b) 下層レジスト層上に中間層及び放射線照射で架橋もしくは分解する有機材料からなる上層レジスト層を順次積層する。
- (c) 該上層レジスト層に所定のパターンを形成後、中間層、下層及び基板を順次エッチングする。

#### 【0004】

中間層とは、上層のパターンをエッチングプロセスにより下層にパターン転写する役割を有する、上層レジストと下層レジストの間に設けられる層のことである。これにより中間層をマスクとして主としてドライエッチング法により下層へパターン転写され高アスペクト比の下層パターンを得ることができる。

#### 【0005】

ここで用いられる中間層としては、従来からオルガノポリシロキサン（シリコーン樹脂）あるいはSiO<sub>2</sub>塗布液（SOG）が知られている。

また、改良されたオルガノポリシロキサン材料（特許文献1：特公平4-43

2 6 4 号)  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 等のケイ素化合物を用いたもの(特許文献2:特公平6-38400号)、粘度鉱物のシリル化生成物からなる中間層材料(特許文献3:日本特許第2573371号)、ハロゲノシラン又はオルガノハロゲノシランとアンモニア又はアミン類との混合物からなる中間層材料(特許文献4:日本特許第2641644号)、ポリシロキサン誘導体からなる中間層材料(特許文献5:日本特許第2901044号)、オルガノポリシルセスキオキサンからなる中間層材料(特許文献6:特公平4-44741号)等が報告されている。

しかしながら、これらの中間層材料は本質的に保存安定性が悪く、中間層上に形成する上層レジストのパターンが裾引き形状となり、また、上層パターン剥れ、更には上層レジストパターンをマスクとして中間層をエッチングする際にラインのラフネス(Line Edge Roughness:LER)を悪くする決定的な問題点を有していた。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特公平4-43264号公報

##### 【特許文献2】

特公平6-38400号公報

##### 【特許文献3】

特許第2573371号公報

##### 【特許文献4】

特許第2641644号公報

##### 【特許文献5】

特許第2901044号公報

##### 【特許文献6】

特公平4-44741号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術の問題点を克服した3層レジスト用中間層材料及びパターン形成方法を提供するものである。具体的には、有機溶剤に可溶であり、

保存安定性に優れ、かつ上層レジストパターンニング時に裾引き形状、パターン剥れ、ラインエッジラフネスに問題のない3層レジストプロセス用中間層材料組成物及びパターン形成方法を提供することである。

# 【0008】

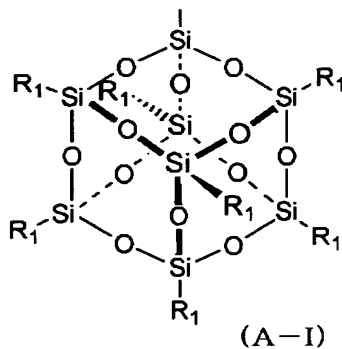
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記特性に留意し、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の構成で達成することができる。

(1) 一般式(A-I)で表わされる基を側鎖に有する繰り返し単位を含む重合体(A成分)を含有することを特徴とする多層レジストプロセス用中間層材料組成物。

# 【0009】

## 【化2】



# 【0010】

R<sub>1</sub>は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基を表す。複数のR<sub>1</sub>は同一であっても異なってもよい。

# 【0011】

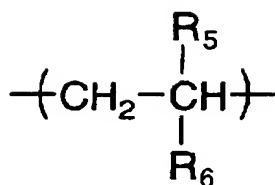
以下、好ましい態様の構成を挙げる。

(2) (1)に記載の重合体(A成分)が更に下記一般式(A-II)で表される繰り返し単位及び／又は下記一般式(A-III)で表わされる繰り返し単位を含有することを特徴とする上記(1)に記載の組成物。

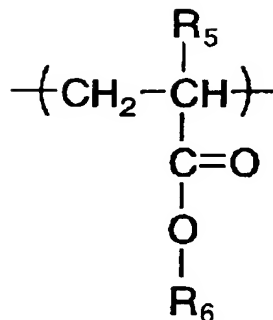
# 【0012】



## 【化3】



(A-II)



(A-III)

## 【0013】

R<sub>5</sub>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sub>6</sub>は、アリール基又はアラルキル基を表す。

## 【0014】

(3) 更に (B) 架橋剤を含有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の組成物。

(4) 更に (C) 熱で酸を発生する化合物を含有することを特徴とする上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の組成物。

(5) 更に (D) 溶剤を含有することを特徴とする上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の組成物。

(6) 更に (E) 界面活性剤を含有することを特徴とする上記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の組成物。

## 【0015】

(7) (a) 基板上に有機材料からなる下層レジスト層を形成する工程、

(b) 下層レジスト層上に中間層及び放射線照射で架橋もしくは分解する有機材料からなる上層レジスト層を順次積層する工程、及び、

(c) 該上層レジスト層に所定のパターンを形成後、中間層、下層及び基板を順次エッチングする工程を含む3層レジストプロセスにおいて、

上記 (1) ～ (6) のいずれかに記載の中間層材料組成物を使用することを特徴とする3層レジストパターン形成方法。

(8) 下層レジスト上に上記(1)～(6)のいずれかに記載の3層レジストプロセス用中間層材料組成物を塗布した後、高温でベークすることにより該中間層材料組成物からなる塗膜を有機溶剤に対して不溶化させることを特徴とする上記(7)に記載のパターン形成方法。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれに限定されない。

#### (1) 本発明に用いられる(A)成分の重合体

本発明の組成物に用いられる(A)成分のポリマーは一般式(A-I)で示される基を含有する。

#### 【0017】

一般式(A-I)における $R_1$ は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基を表わす。これらの基は炭素数20以下であることが好ましい。

アルキル基としては、直鎖状もしくは分岐したアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、直鎖状もしくは分岐したアルコキシ基が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0018】

$R_1$ としてのアルキル基及びアルコキシ基は、更にハロゲン原子、ニトリル基、アミノ基、ニトロ基等で置換されていてもよい。

$R_1$ としてのアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等を挙げることができる。

$R_1$ としてのアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

$R_1$ としてのアリール基及びアラルキル基は、更にアルキル基、ハロゲン原子、ニトリル基、アミノ基、ニトロ基等で置換されていてもよい。

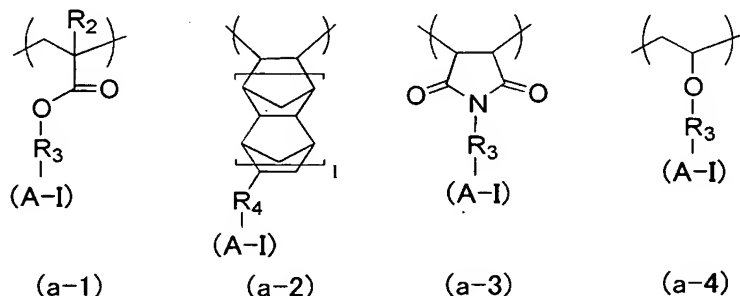
$R_1$ は、炭素数20以下であることが好ましい。

#### 【0019】

本発明の組成物は、一般式(A-I)で表される基を含有するポリマーを含むが、かかるポリマーは、下記一般式(a-1)～(a-4)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを含むものが好ましい。

#### 【0020】

#### 【化4】



#### 【0021】

上記式(a-1)～(a-4)において、(A-I)は、上記式(A-I)で表される基を表す。

$R_2$ は水素原子又はメチル基を表す。

$R_3$ は、アルキレン基(好ましくは炭素数1～20)又はフェニレン基を表す。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等が挙げられ、中でも好ましいものはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基である。

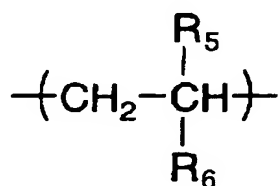
また、 $R_4$ は、アルキレン基(好ましくは炭素数1～20、具体例は $R_3$ におけるものと同様)、フェニレン基、又は $-C(=O)-O-R'-$ を表し、 $-C(=O)-O-R'-$ が好ましい。ここで $R'$ はアルキレン基を表し、炭素数1～4のアルキレン基が好ましく、特に好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基である。

#### 【0022】

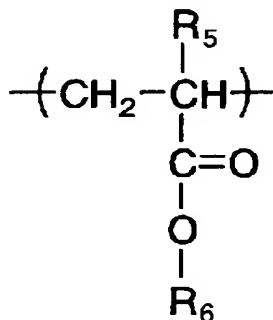
本発明の組成物は、一般式（A-I）で表される基を有する繰り返し単位を含む重合体を含むが、かかる重合体は、下記一般式（A-II）で表される繰り返し単位及び下記一般式（A-III）で表される繰り返し単位の少なくともいずれかの繰り返し単位を含むものが好ましい。

【0023】

【化5】



(A-II)



(A-III)

【0024】

R<sub>5</sub>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sub>6</sub>は、アリール基又はアラルキル基を表す。

R<sub>6</sub>としてのアリール基及びアラルキル基は、好ましくは炭素数20以下、特に好ましくは炭素数6～20である。

R<sub>6</sub>としてのアリール基及びアラルキル基は、置換基を有するものも包含する。

R<sub>6</sub>としてのアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピリフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等を挙げることができる。

R<sub>6</sub>としてのアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基、フェナントリルメチル基等を挙げることができる。

【0025】

R<sub>6</sub>としてのアリール基及びアラルキル基が有していてもよい置換基としては

、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、ハロゲン原子、ニトリル基、アミノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

置換基としてのアルキル基は、好ましくは炭素数 1～20、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

アルコキシ基は、好ましくは炭素数 1～20、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基等が挙げられる。

アシル基は、好ましくは炭素数 2～20、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基等を挙げることができる。

アシロキシ基は、上記アシル基に対応したアシルオキシ基を例示することができる。

ハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

R<sub>6</sub>としてのアリール基及びアラルキル基は、置換基として水酸基もしくはアルコキシ基を少なくとも 1 個有することが好ましい。

#### 【0026】

本発明の (A) 成分のポリマーに用いられる一般式 (A-I) で表わされる基を有する繰り返し単位、一般式 (A-II) で表わされる繰り返し単位、一般式 (A-III) で表わされる繰り返し単位の含有量は、プラズマエッチング耐性、基板密着性等レジスト諸性能を勘案して適宜設定することができる。

一般式 (A-I) で表わされる基を有する繰り返し単位の含有量は一般的に 3～90 モル%であり、好ましくは 5～65 モル%、更に好ましくは 10～55 モル%である。

他の繰り返し単位の好ましい含有量を以下に例示する。一般式 (A-II) の含有量は一般的に 3～55 モル%で更に好ましくは 5～40 モル%である。一般式 (A-III) の含有量は一般的に 5～45 モル%で、更に好ましくは 10～35 モル%である。

#### 【0027】

本発明に用いられる (A) 成分のポリマーは、一般式 (A-I) で表わされる

基を有する繰り返し単位、一般式 (A-II)、(A-III) で表される繰り返し単位のほかにも製膜性、密着性等を向上させる目的でさらに他の繰り返し単位を含有する共重合体であってもよい。

#### 【0028】

このような他の繰り返し単位に相当する単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物が挙げられる。

#### 【0029】

具体的にはたとえば、アクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は 1～10 のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ー t-オクチル、クロルエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等）；

#### 【0030】

メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は 1～10 のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等）；

#### 【0031】

アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数 1～10 のもの、例えばメチル基、エチル基、プロ

ピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、*N*, *N*-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミド等;

#### 【0032】

メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。)、*N*, *N*-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある。)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド等;

#### 【0033】

アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等;

#### 【0034】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等);

#### 【0035】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニル

トリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；

#### 【0036】

イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；フマル酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレート等）又はモノアルキルエステル類；

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。

その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

#### 【0037】

本発明に用いられる（A）成分のポリマーの重量平均分子量は、特に制限はないが、他の成分との相溶性、有機溶剤性、製膜性等から、1000～10万が好ましく、さらには2000～5万が好ましい。

また、本発明に用いられる（A）成分のポリマーは、単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。（A）成分のポリマーの使用量は、組成物の全質量（溶媒を除く）を基準として40～99質量%、好ましくは60～98質量%である。

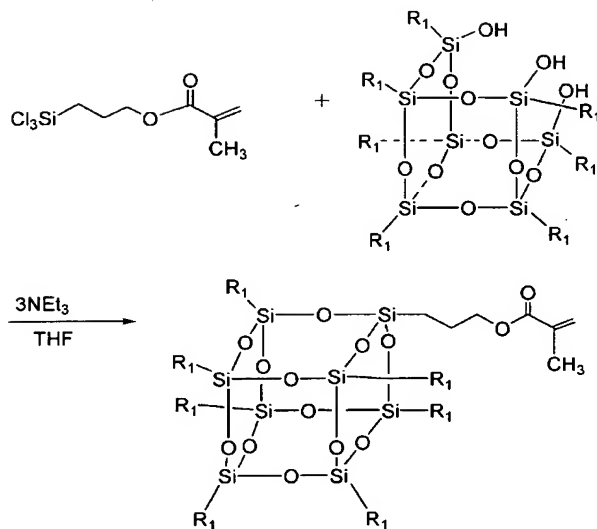
#### 【0038】

一般式（A-I）で表わされる基を有する繰り返し単位のモノマーの合成は、Macromolecules 1995, 28, 8435-8437, J. Am. chem. Soc. 1990, 112, 1931に記載の方法により合成することができ、（A）成分のポリマーの合成は、通常のラジカル重合により合成することができる。以下においてnは正数である。

#### 【0039】

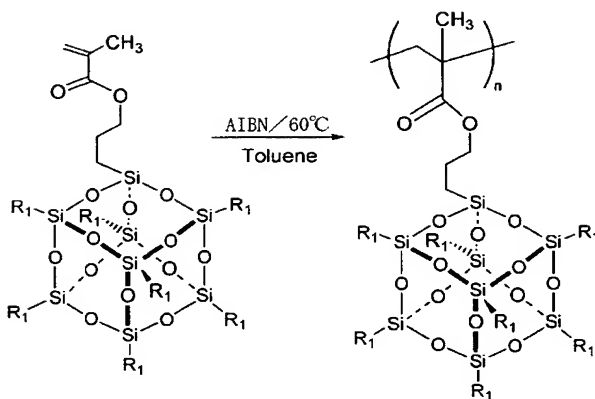


## 【化 6】



【0040】

## 【化 7】

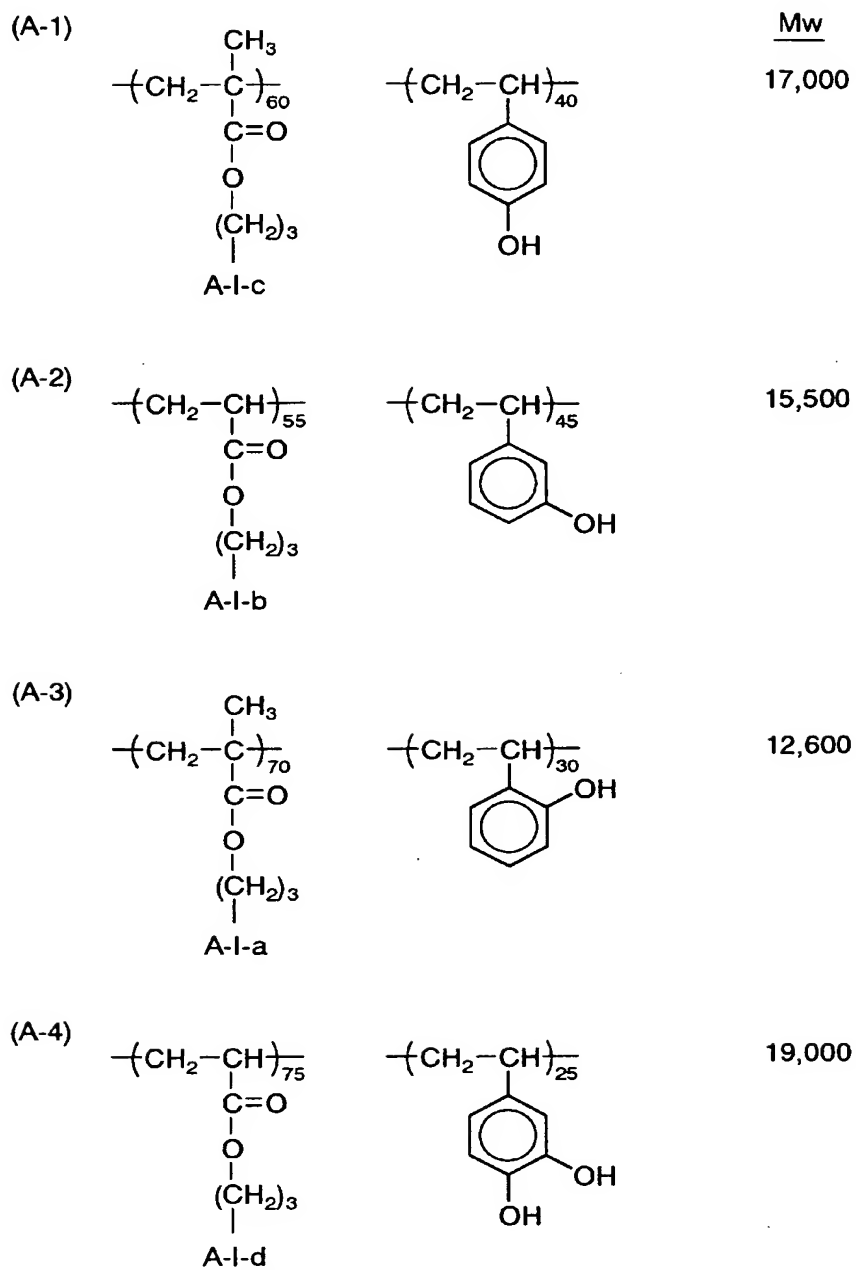


【0041】

以下に本発明の用いられる (A) 成分のポリマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。括弧に付されている数字はモル分率である。

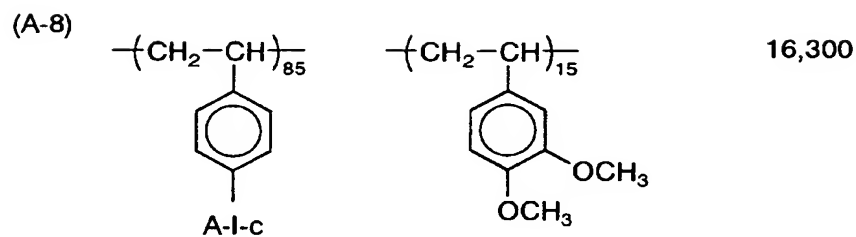
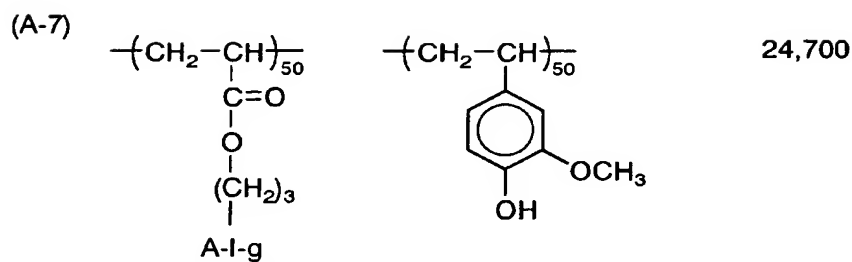
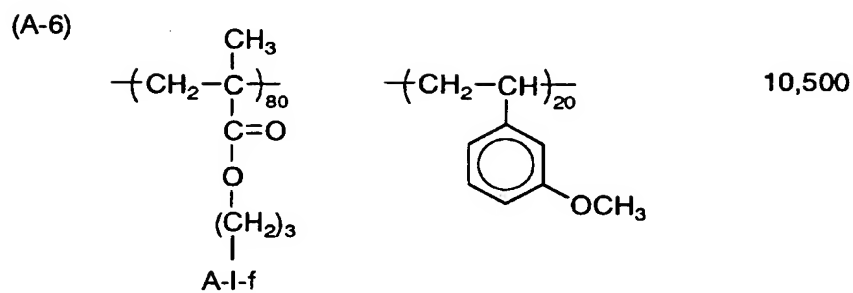
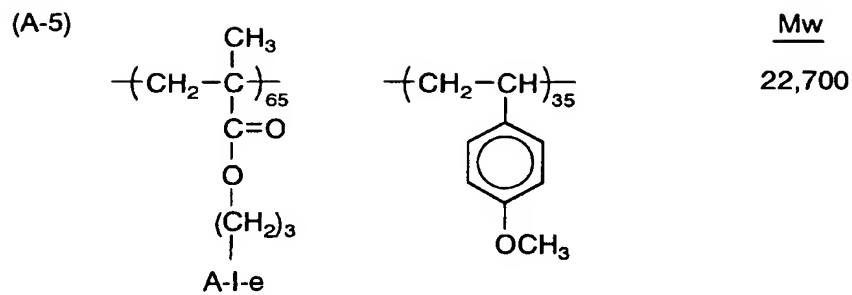
【0042】

## 【化 8】



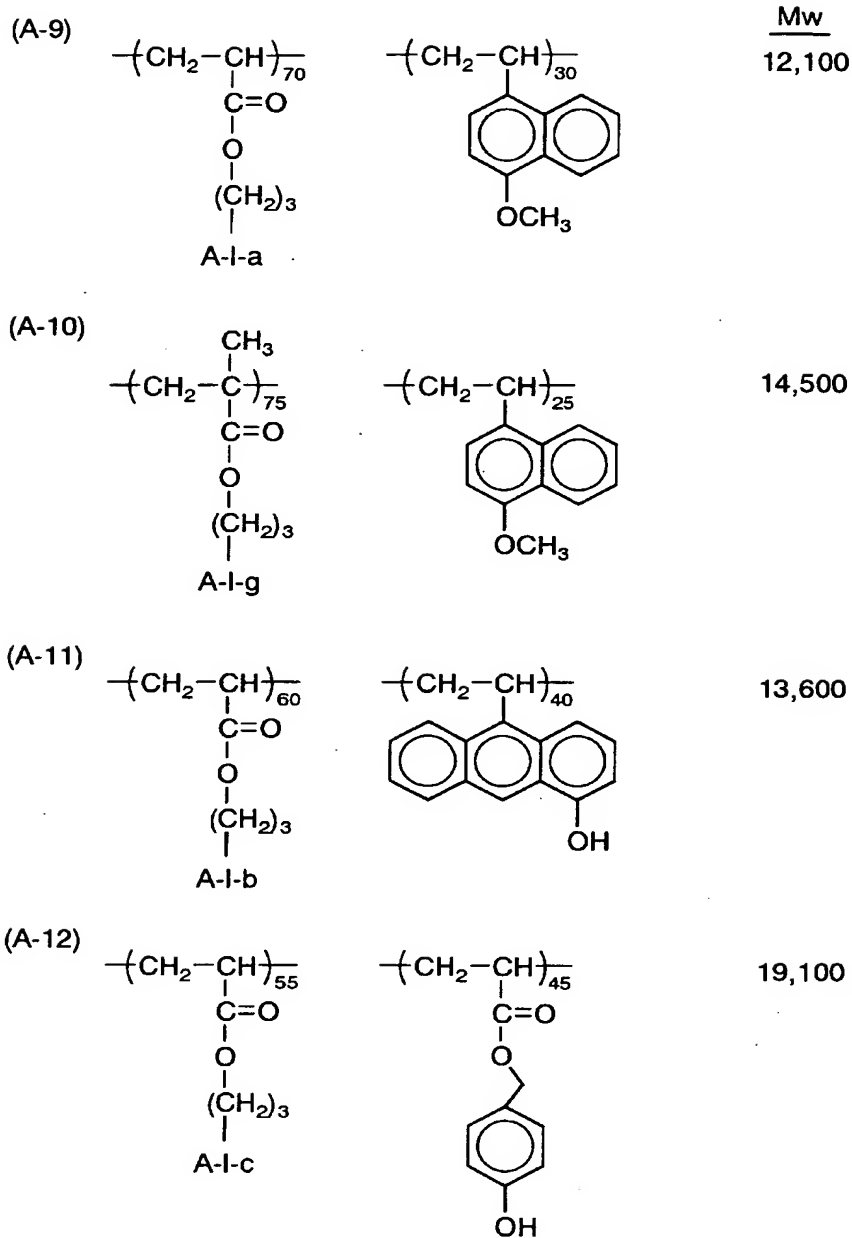
【0043】

## 【化 9】



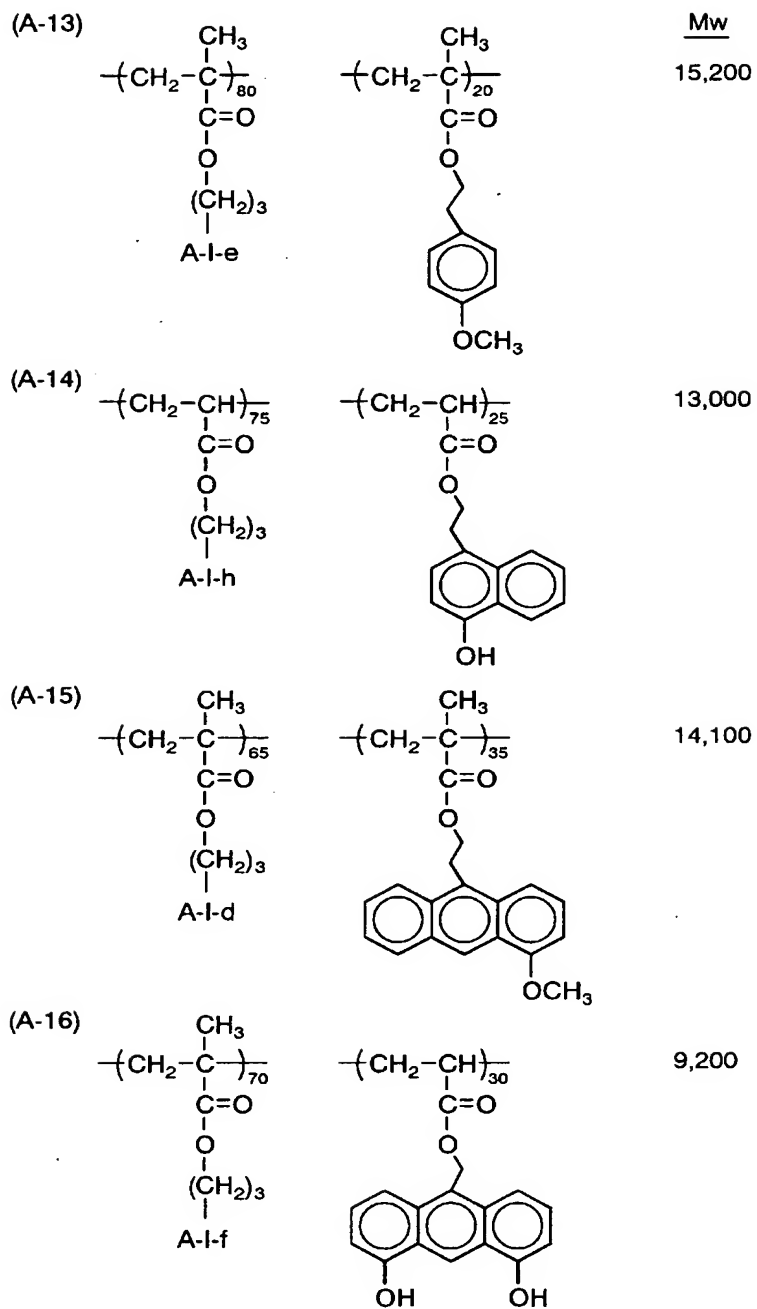
【 0 0 4 4 】

【化10】



【0045】

## 【化 11】



## 【0046】

A-I-a～A-I-hは、各々、R<sub>1</sub>が以下の基である一般式（A-I）で表される基を表す。

A-I-a；シクロペンチル

A-I-b；エチル

A-I-c ; i-ブチル

A-I-d ; i-オクチル

A-I-e ; フェニル

A-I-f ; シクロヘキシル

A-I-g ; メチル

A-I-h ; フェネチル

#### 【0047】

#### (2) 本発明で使用する架橋剤 (B成分)

本発明の中間層材料組成物は、酸により架橋する化合物 (以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する) を含有することができる。

(2)-1 架橋剤としては、フェノール誘導体を使用することができる。

好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3~5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

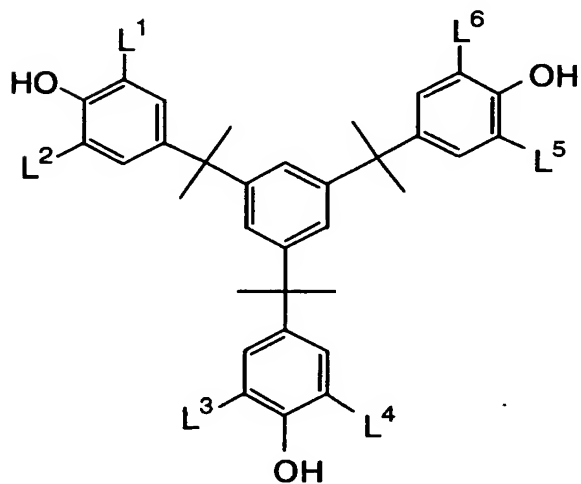
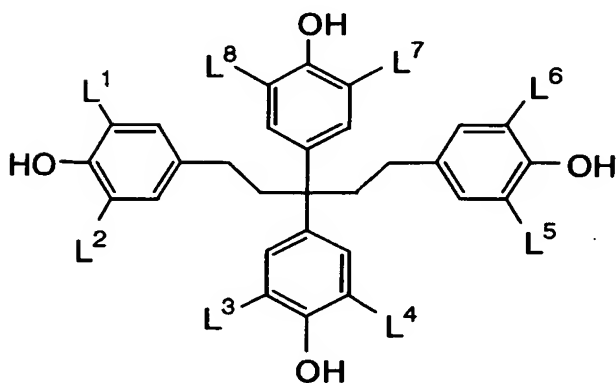
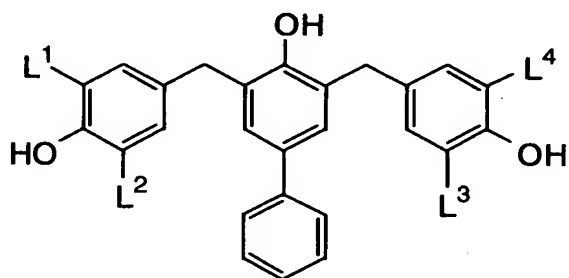
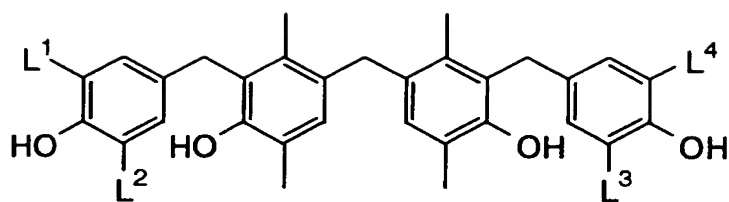
ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

更に、分子量は、250~1000が好ましく、250~800が特に好ましい。

これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

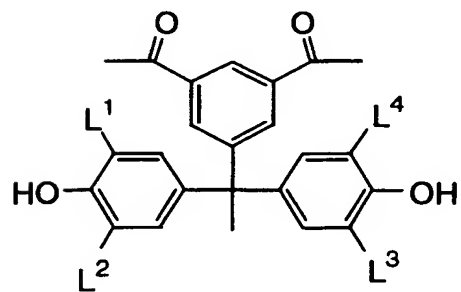
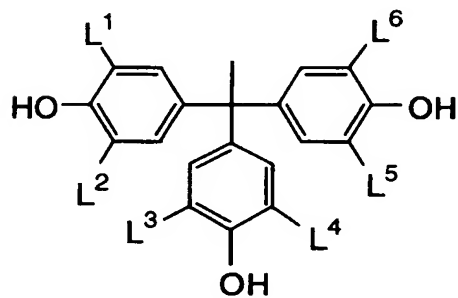
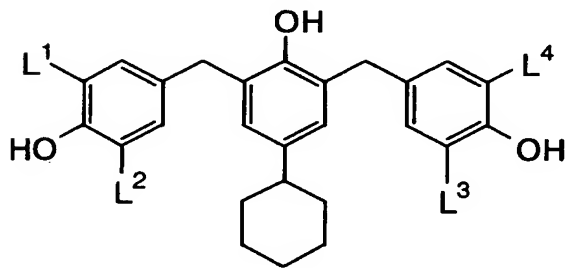
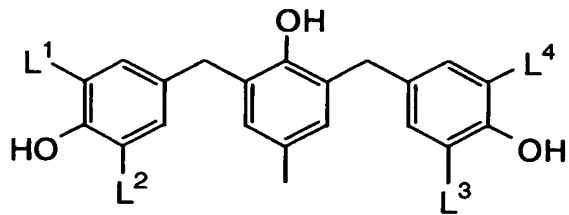
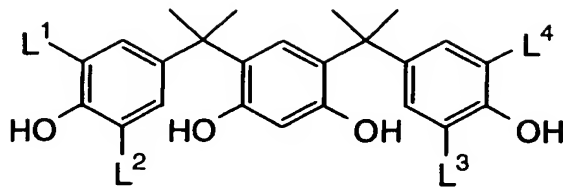
#### 【0048】

【化 12】



【0049】

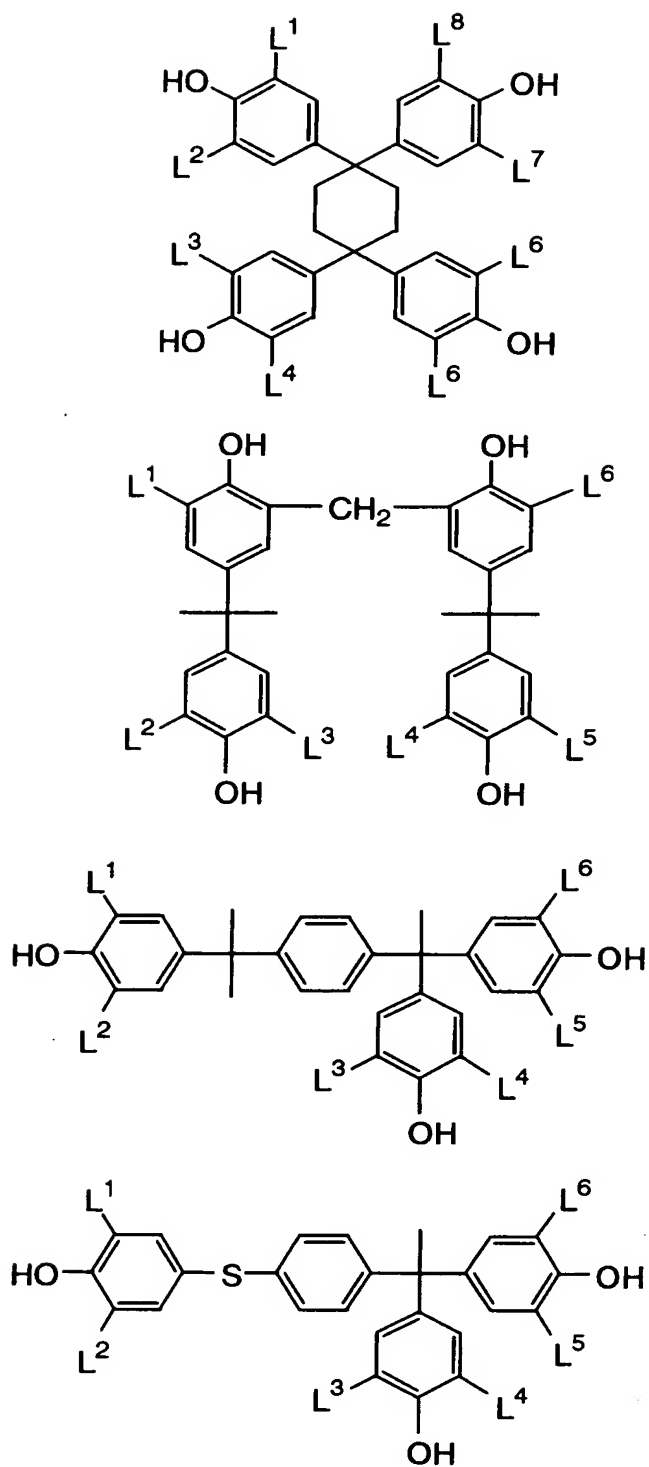
【化 13】



【0050】

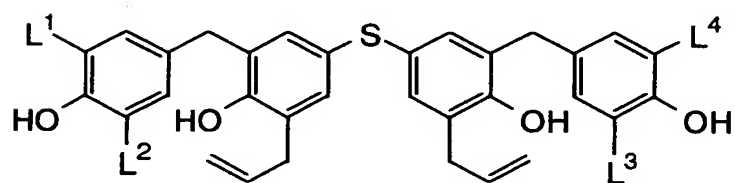
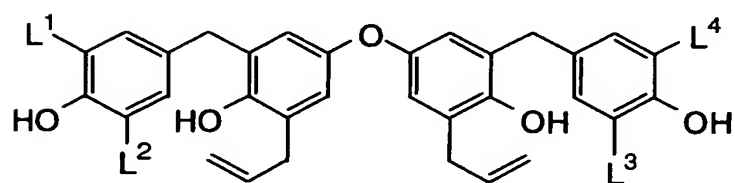
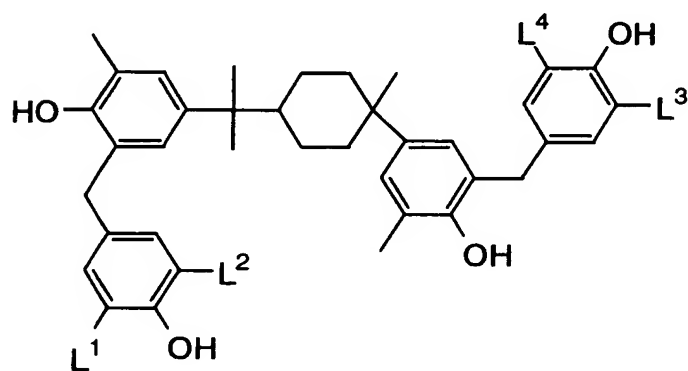
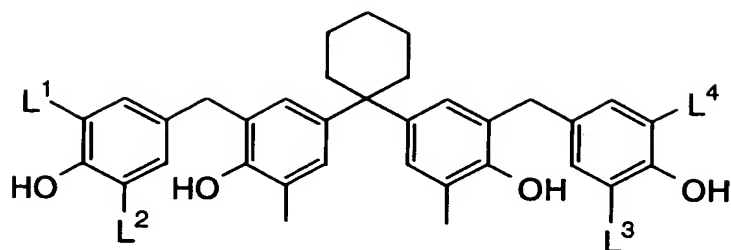


【化 1 4】



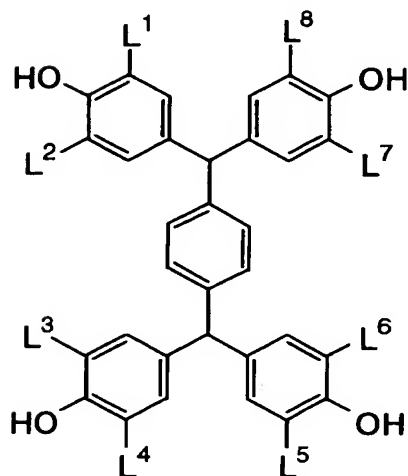
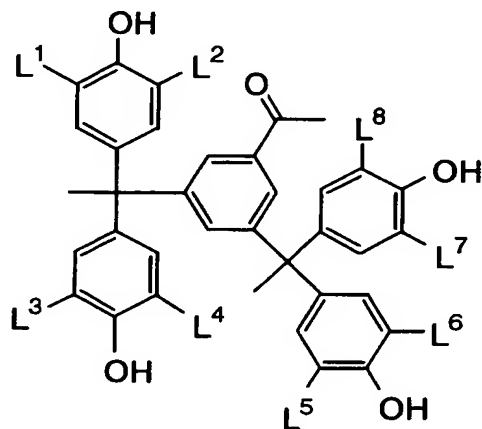
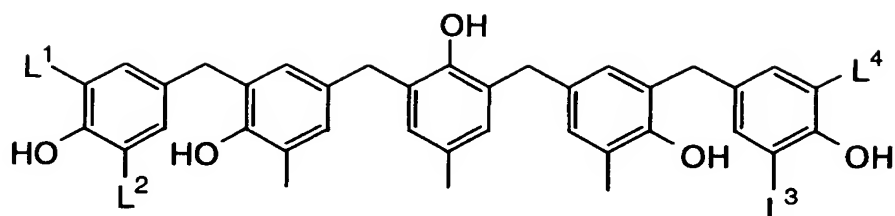
【0051】

【化15】



【0052】

## 【化16】



## 【0053】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができ

る。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。

#### 【0054】

このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。

ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

(2)-2 上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

#### 【0055】

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「EP-A」と記載する)第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマー-メラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等が開示されたベンゾグアナミン

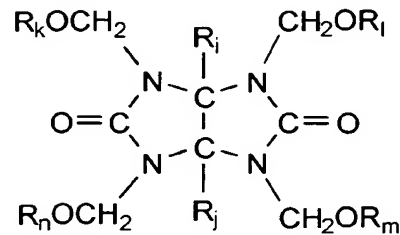
ーホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

【0056】

また、下記一般式で示されるグリコールウリル誘導体類を使用することができる。

【0057】

【化17】



【0058】

上記一般式において、 $R_i$ 及び $R_j$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R_k \sim R_n$ は、各々独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

【0059】

更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミンーホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0060】

(ii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノールーホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号公報、英国特許第1,539,192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0061】

本発明においては、上記のフェノール誘導体が好ましい。

上記のフェノール誘導体に加え、例えば上述のような他の架橋剤 (i)、(ii) を併用することもできる。

上記のフェノール誘導体に加えて併用しうる他の架橋剤の比率は、モル比で 100/0~20/80、好ましくは 90/10~40/60、更に好ましくは 80/20~50/50 である。

#### 【0062】

架橋剤は、中間層材料組成物固形分中、通常 3~70 質量%、好ましくは 5~50 質量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が 3 質量%未満であると残膜率が低下し、また、70 質量%を越えると中間層材料組成物の安定性の点で好ましくない。

#### 【0063】

(3) 熱により分解して酸を発生する化合物 (C 成分)

本発明の中間層材料組成物は、熱により分解して酸を発生する化合物 (以下、適宜、酸発生剤と称する) を含有することができる。

本発明において、酸発生剤とは、100℃以上の加熱により酸を発生する化合物を指す。本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤等、公知の熱分解して酸を発生する化合物、及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

#### 【0064】

例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4, 069, 055 号、同 4, 069, 056 号、同 Re 27, 992 号、特開平 4-365049 号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad, Curing ASI A, p 478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4, 069, 05

5号、同4, 069, 056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer.*

【0065】

*Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同390, 214号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同161, 811号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号に記載のスルホニウム塩、

【0066】

J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-1698

35号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973),

【0067】

D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc. 3571 (1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号



、同 271, 851 号、同 0, 388, 343 号、米国特許第 3, 901, 710 号、同 4, 181, 531 号、特開昭 60-198538 号、特開昭 53-133022 号に記載の *o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. Tunooka et al, Polymer Preprints Japan, 38 (8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints. Japan, 37 (3)、欧州特許第 0199, 672 号、同 84515 号、同 199, 672 号、同 044, 115 号、同 0101, 122 号、米国特許第 4, 618, 564 号、同 4, 371, 605 号、同 4, 431, 7714 号、特開昭 64-18143 号、特開平 2-245756 号、特願平 3-140109 号に記載のイミノスルフォネート等に代表される、光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭 61-166544 号に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

#### 【0068】

またこれらの酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第 3, 849, 137 号、独国特許第 3, 914, 407、特開昭 63-26653 号、特開昭 55-164824 号、特開昭 62-69263 号、特開昭 63-146037 号、特開昭 63-163452 号、特開昭 62-153853 号、特開昭 63-146029 号に記載の化合物を用いることができる。

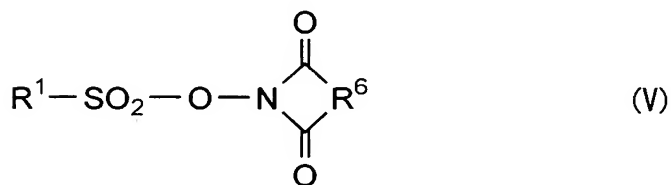
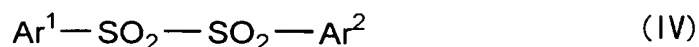
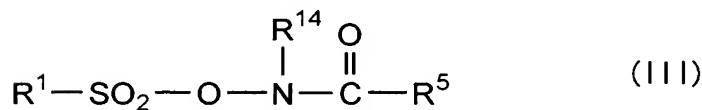
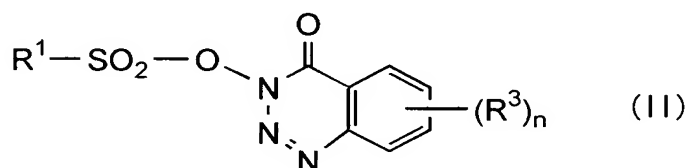
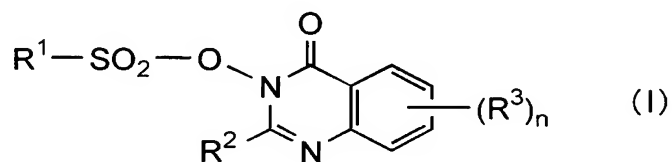
#### 【0069】

更に、V. N. R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc., (C)*, 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

これらのうち本発明で特に好ましく用いられる酸発生剤としては、下記一般式(I)～(V)で表される化合物が挙げられる。

【0070】

【化18】



【0071】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、同じでも異なってもよく、置換基を有し

ていてもよい炭素数 20 個以下の炭化水素基を示す。R<sup>3</sup>はハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 10 個以下の炭化水素基又は炭素数 10 個以下のアルコキシ基を示す。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数 20 個以下のアリール基を示す。R<sup>6</sup>は置換基を有していてもよい炭素数 20 個以下の 2 価の炭化水素基を示す。n は 0 ~ 4 の整数を示す。)

#### 【0072】

上記一般式 (I) ~ (V) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及び R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 20 個以下の炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 1 ~ 14 の炭化水素基を示す。

炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基、アリル基、ビニル基、1-メチルビニル基、2-フェニルビニル基等のアルケニル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基が挙げられる。

これらの炭化水素基は、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基等の置換基を有していてもよい。置換基を有する炭化水素基の具体例としては、トリフルオロメチル基、クロロエチル基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メトキシフェニルビニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、9, 10-ジメトキシアントラセニル基等が挙げられる。

#### 【0073】

R<sup>3</sup>はハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 10 個以下の炭化水素基 (例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基) 又は炭素数 10 個以下のアルコキシ基を示す。

具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メチル基、エチル

基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基等の炭化水素基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基等置換基を有する炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。

また、*n*が2以上の場合、隣接する2個の $R^3$ で互いに結合し縮環していてもよい。

#### 【0074】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は同じであっても異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数20個以下のアリール基、好ましくは炭素数6～14のアリール基を示す。

具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基、クロロナフチル基、メトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、エトキシナフチル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、ニトロナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

$R^6$ は置換基を有していてもよい炭素数20個以下の2価の炭化水素基（例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基、アリーレン基）を示す。

具体的には、エチニレン基、1,2-シクロヘキセニレン基、1,2-フェニレン基、4-クロロ-1,2-フェニレン基、4-ニトロ-1,2-フェニレン基、4-メチル-1,2-フェニレン基、4-メトキシ-1,2-フェニレン基、4-カルボキシ-1,2-フェニレン基、1,8-ナフタレニレン基等が挙げられる。

*n*は0～4の整数を示す。ここで、*n*が0の場合は、 $R^3$ がないこと、すなわち、水素原子であることを示す。

#### 【0075】

一般式化合物(I)～(V)で表される化合物の内、好ましいものを以下に挙

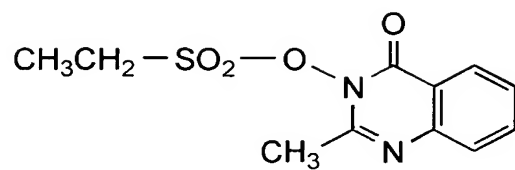
げる。

尚、これらの化合物は、例えば特開平 2 - 1 0 0 0 5 4 号及び特開平 2 - 1 0 0 0 5 5 号に記載の方法にて合成することができる。

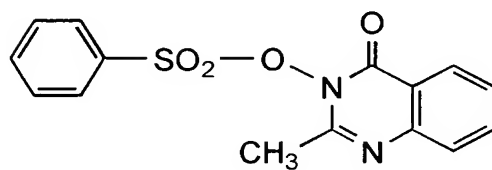
【 0 0 7 6 】

## 【化 19】

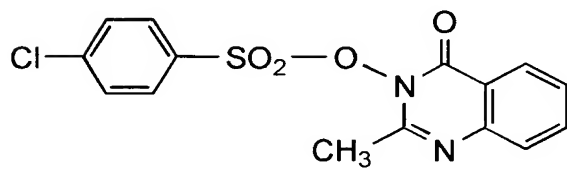
(I-1)



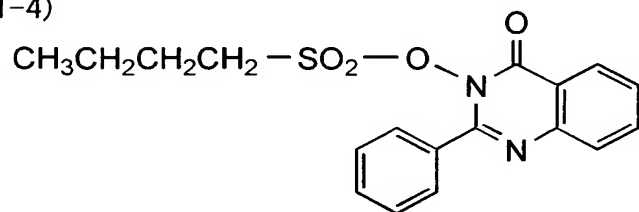
(I-2)



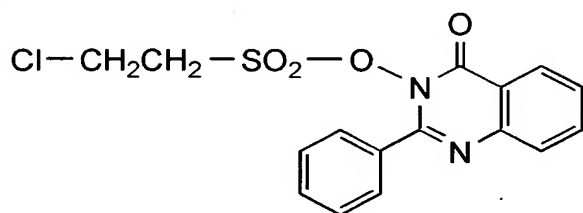
(I-3)



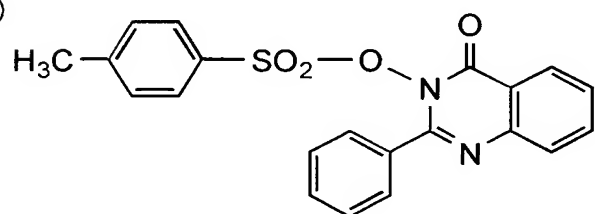
(I-4)



(I-5)

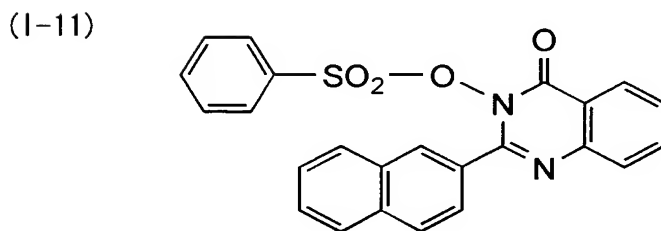
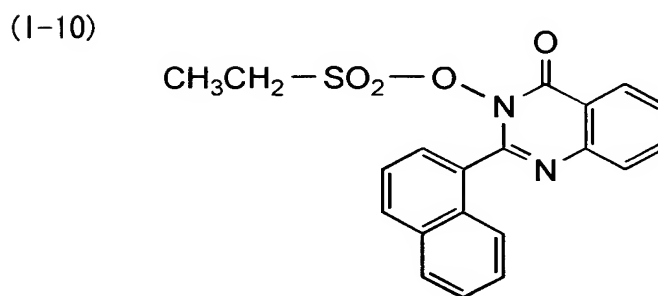
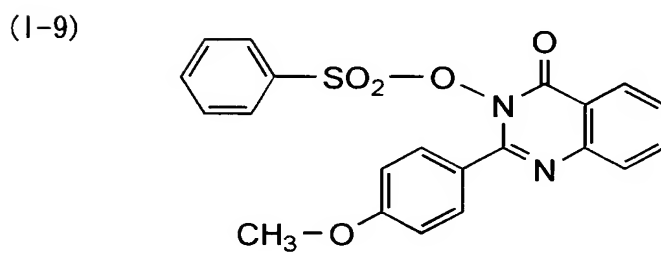
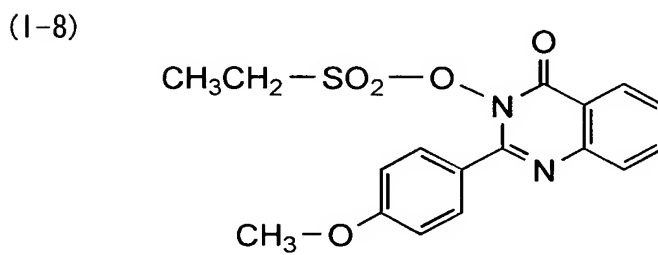
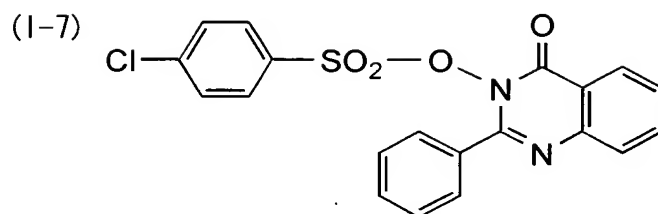


(I-6)



【0077】

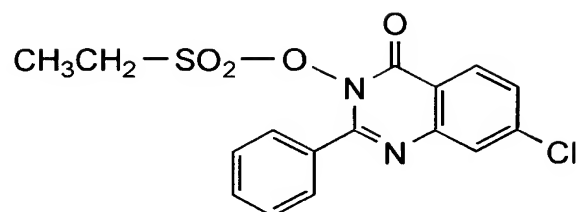
【化 20】



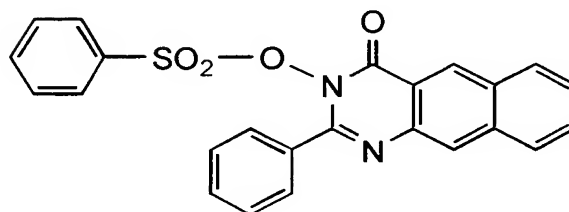
【0078】

## 【化 21】

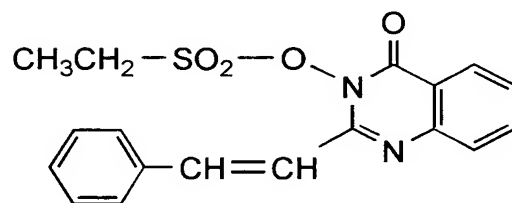
(I-12)



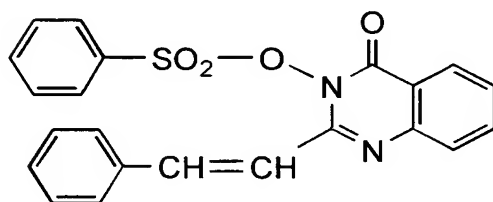
(I-13)



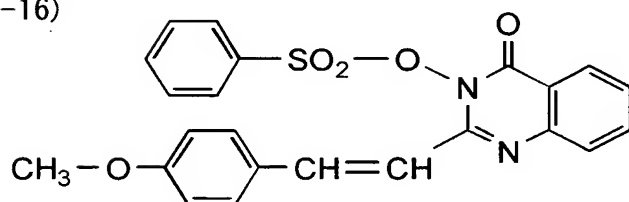
(I-14)



(I-15)



(I-16)

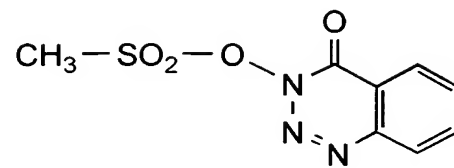


【0079】

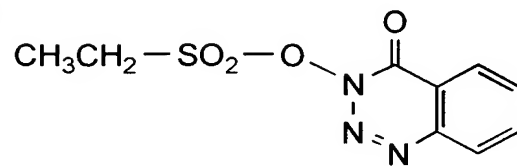


## 【化 2 2】

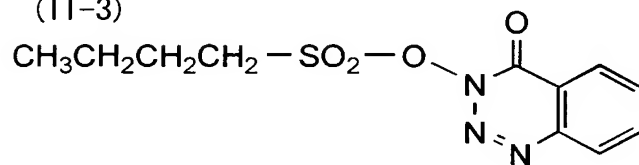
(II-1)



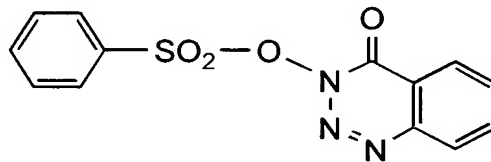
(II-2)



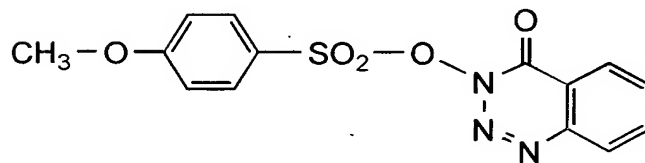
(II-3)



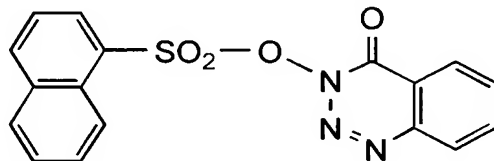
(II-4)



(II-5)



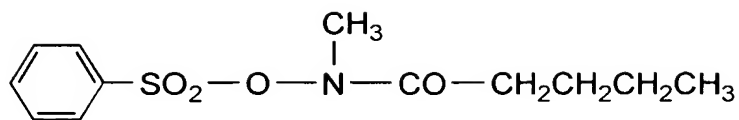
(II-6)



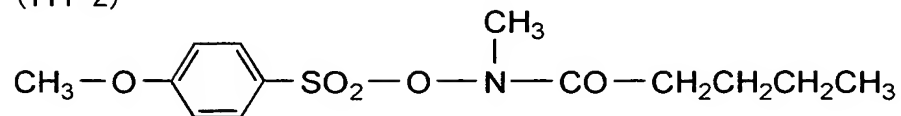
【0080】

## 【化 23】

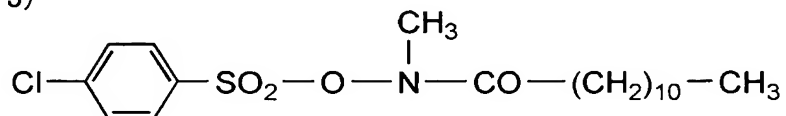
(III-1)



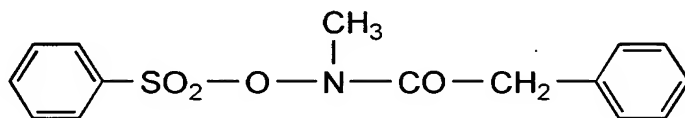
(III-2)



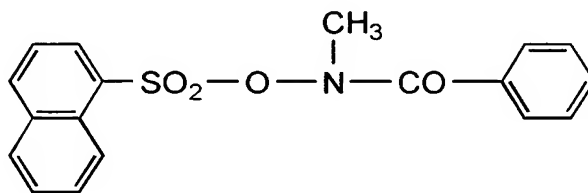
(III-3)



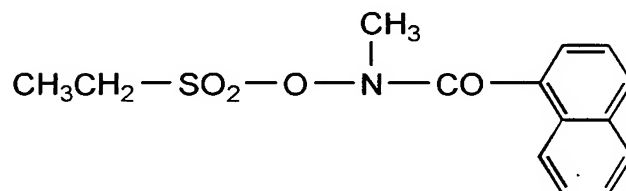
(III-4)



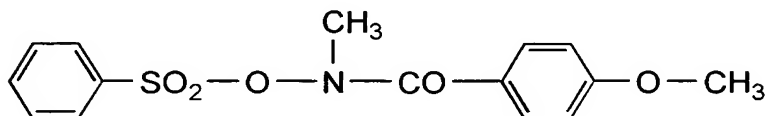
(III-5)



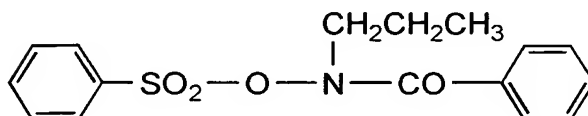
(III-6)



(III-7)



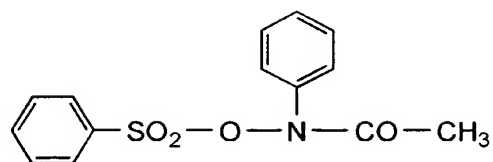
(III-8)



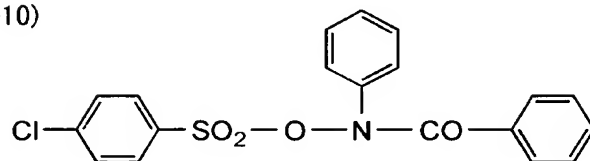
【0081】

【化 24】

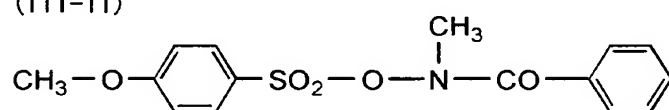
(III-9)



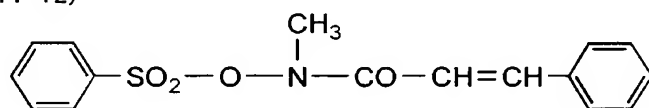
(III-10)



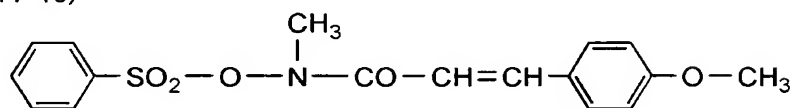
(III-11)



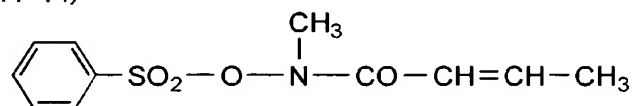
(III-12)



(III-13)



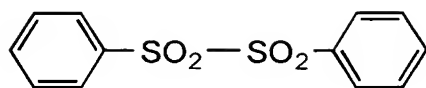
(III-14)



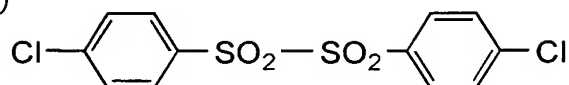
【0082】

## 【化 25】

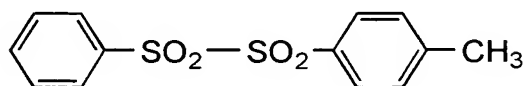
(IV-1)



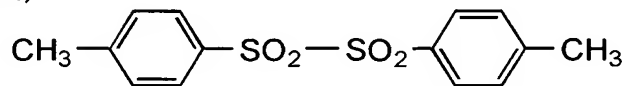
(IV-2)



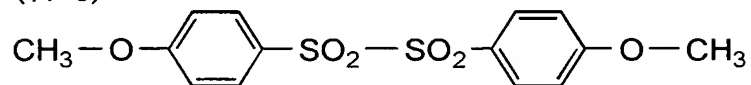
(IV-3)



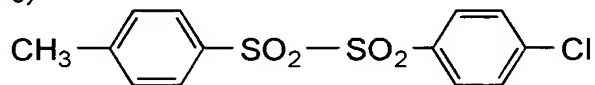
(IV-4)



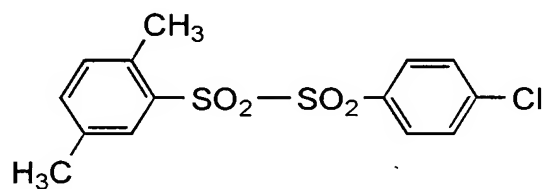
(IV-5)



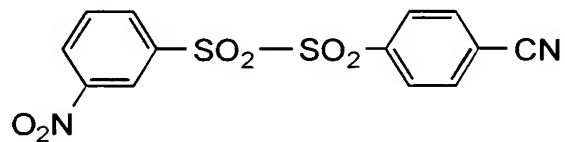
(IV-6)



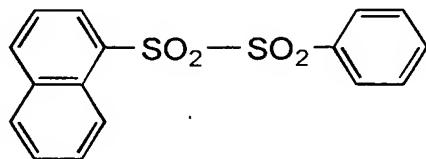
(IV-7)



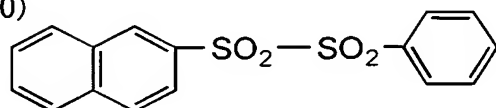
(IV-8)



(IV-9)



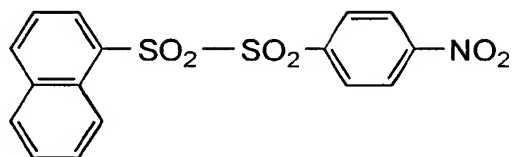
(IV-10)



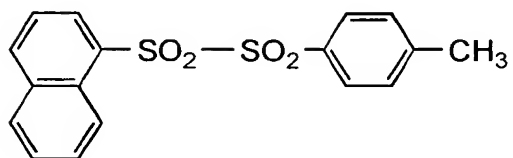
【0083】

## 【化 26】

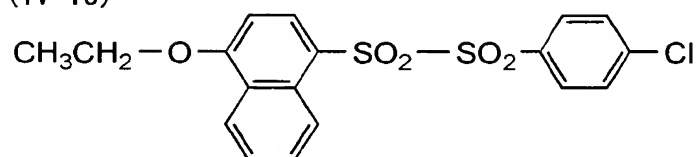
(IV-11)



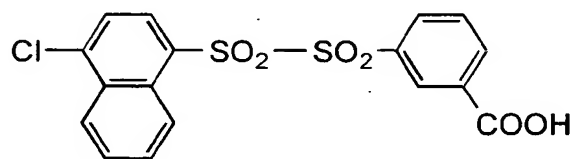
(IV-12)



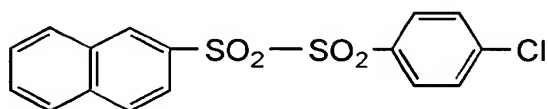
(IV-13)



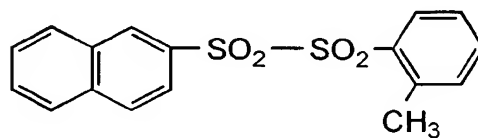
(IV-14)



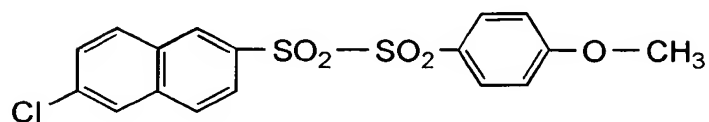
(IV-15)



(IV-16)



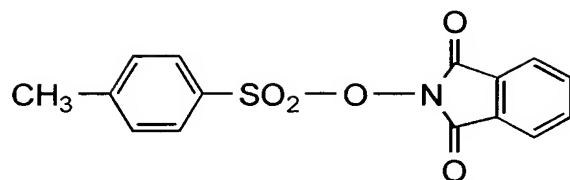
(IV-17)



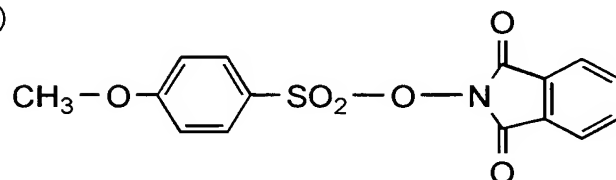
【0084】

## 【化 27】

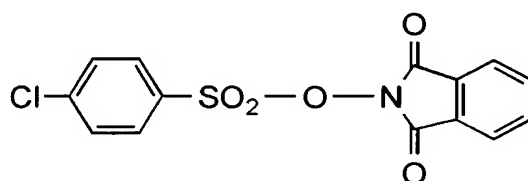
(V-1)



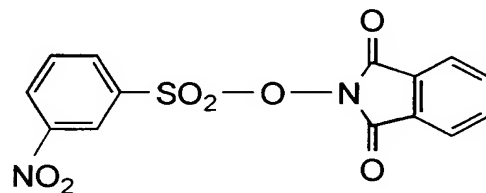
(V-2)



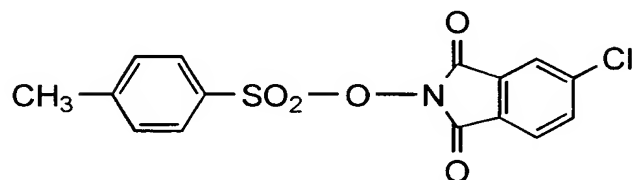
(V-3)



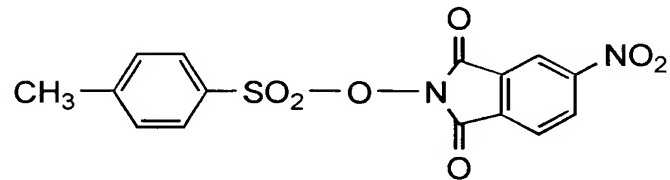
(V-4)



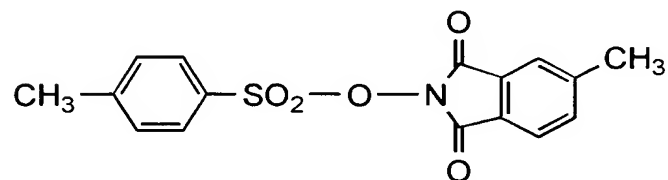
(V-5)



(V-6)



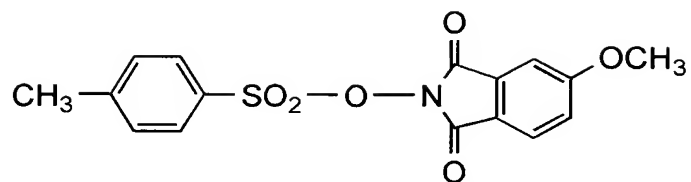
(V-7)



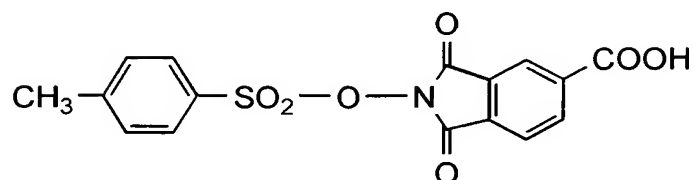
【0085】

【化 28】

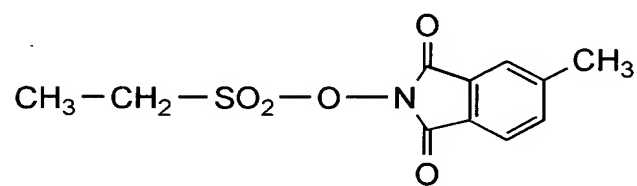
(V-8)



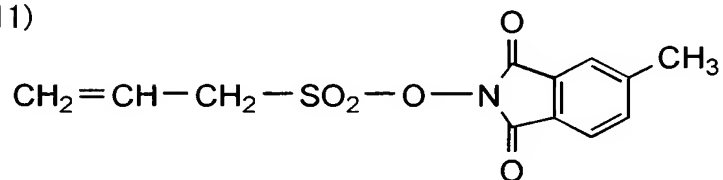
(V-9)



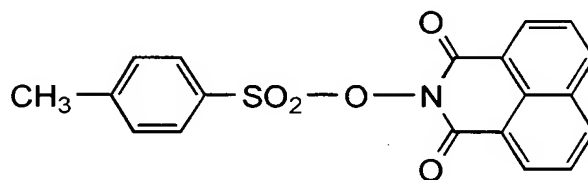
(V-10)



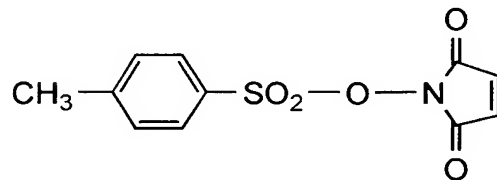
(V-11)



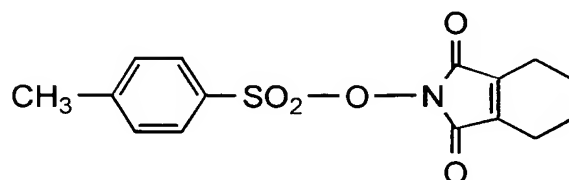
(V-12)



(V-13)



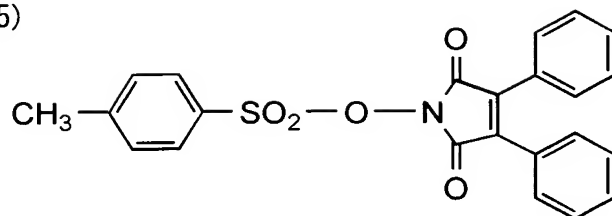
(V-14)



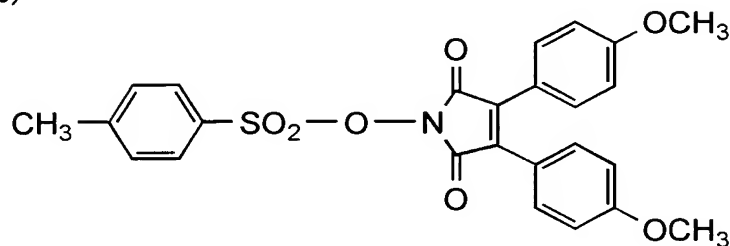
【0086】

## 【化 29】

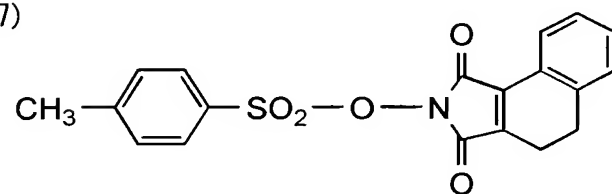
(V-15)



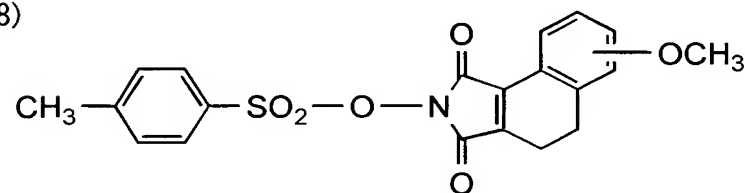
(V-16)



(V-17)



(V-18)



## 【0087】

また、(C) 成分の熱により分解して酸を発生する化合物として、ハロゲン化物やスルホン酸などを対イオンとするオニウム塩、好ましくは下記一般式 (VI) ~ (VIII) で示されるヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩のいずれかの構造を有するものも、好適に挙げることができる。

## 【0088】

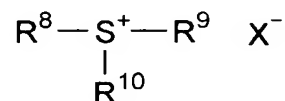


## 【化 30】

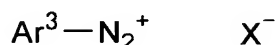
一般式 (VI)



一般式 (VII)



一般式 (VIII)



## 【0089】

(式中、 $\text{X}^-$ は、ハロゲン化物イオン、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、又は $\text{R}^7-\text{SO}_3^-$ が挙げられ、ここで、 $\text{R}^7$ は置換基を有していても良い炭素数20以下の炭化水素基を示す。 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ はそれぞれ、置換基を有していても良い炭素数20以下のアリール基を示す。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は置換基を有していても良い炭素数18以下の炭化水素基を示す。)

上記一般式において、 $\text{X}^-$ としては、 $\text{R}^7-\text{SO}_3^-$ が特に好ましく用いられ、ここで、 $\text{R}^7$ としては置換基を有していても良い炭素数20以下の炭化水素基を示す。 $\text{R}^7$ で表される炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基等のアルキル基、ビニル基、1-メチルビニル基、2-フェニルビニル基等のアルケニル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基が挙げられる。

## 【0090】

これらの炭化水素基は、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アニリノ基、アセトアミド基等の置換基を有していても良い。

。置換基を有する炭化水素基の具体例としては、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、10-カンファーニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシナフチル基、ジメトキシアントラセニル基、ジエトキシアントラセニル基、アントラキノニル基、等が挙げられる。

#### 【0091】

$Ar^3$ 、 $Ar^4$ はそれぞれ、置換基を有していても良い炭素数20以下のアリール基を示し、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、アニリノフェニル基、アニリノカルボニルフェニル基、モルホリノフェニル基、フェニルアゾフェニル基、メトキシナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ニトロナフチル基、アントラキノニル基等が挙げられる。

#### 【0092】

$R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素数18以下の炭化水素基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、*t*-ブチルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、等の炭化水素基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェニルチオフェニル基、ヒドロキシナフチル基、メトキシナフチル基、ベンゾイルメチル基、ナフトイルメチル基、等置換基を有する炭化水素基が挙げられる。

また、 $R^8$ と $R^9$ とが互いに結合し環を形成していても良い。

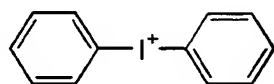
#### 【0093】

一般式 (VI) ~ (VIII) で表されるオニウム塩のカチオン部としては、ヨード

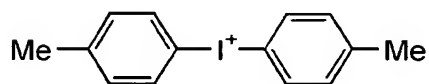
ニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアゾニウムイオンが挙げられる。これらのオニウム塩のカチオン部について、以下に具体的な構造を示すが、これらに限定されるものではない。

【0094】

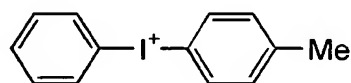
【化31】



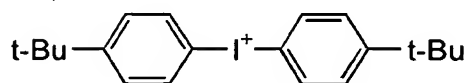
(VI-a)



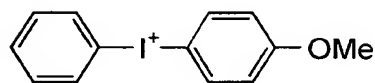
(VI-b)



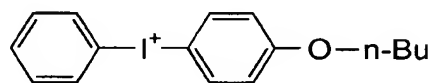
(VI-c)



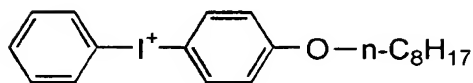
(VI-d)



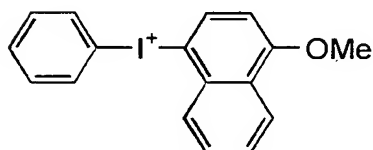
(VI-e)



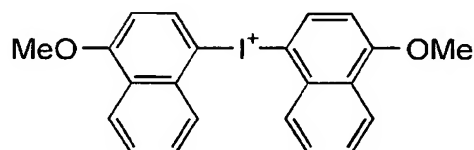
(VI-f)



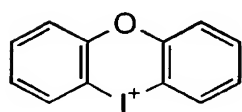
(VI-g)



(VI-h)



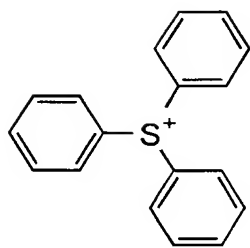
(VI-i)



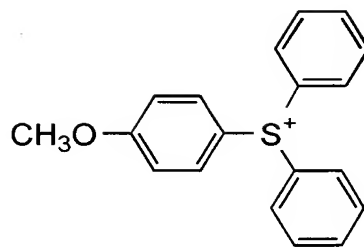
(VI-l)

【0095】

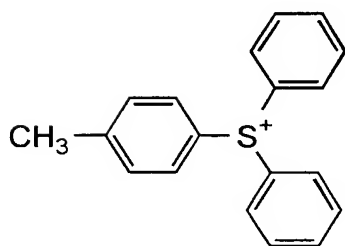
## 【化 3 2】



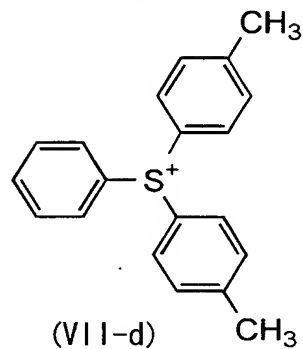
(VII-a)



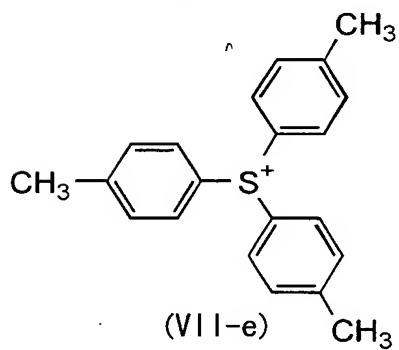
(VII-b)



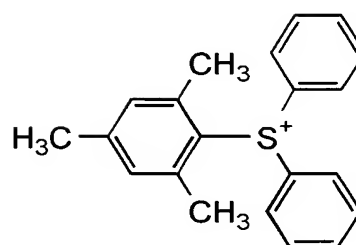
(VII-c)



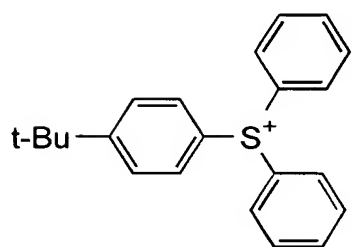
(VII-d)



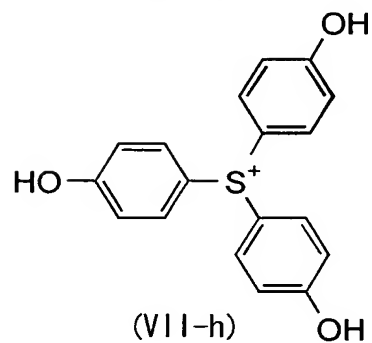
(VII-e)



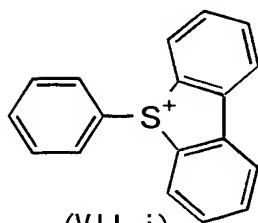
(VII-f)



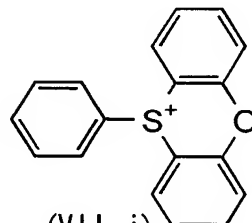
(VII-g)



(VII-h)



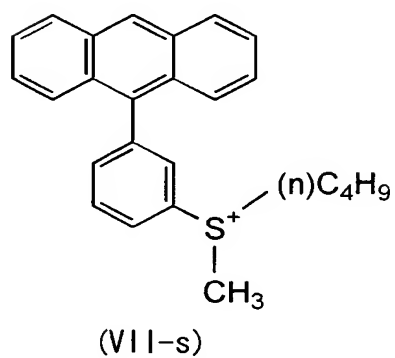
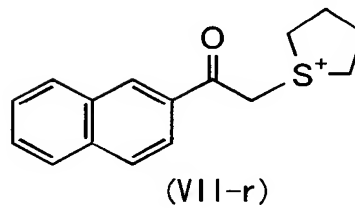
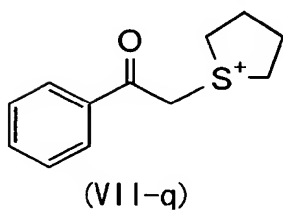
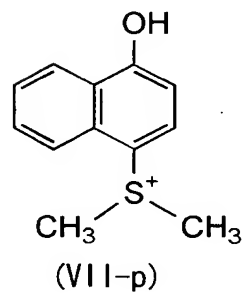
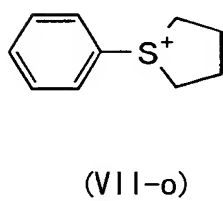
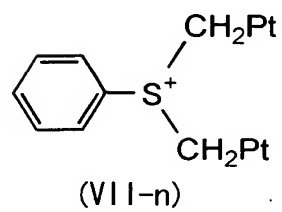
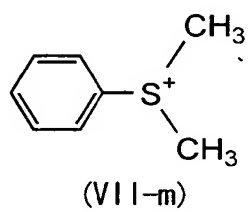
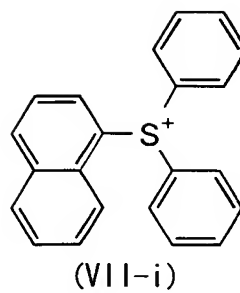
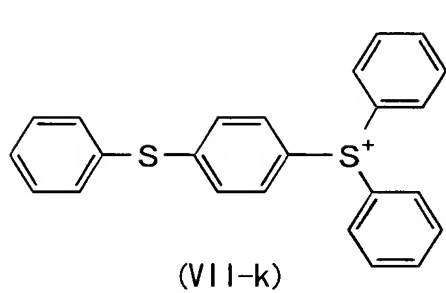
(VII-i)



(VII-j)

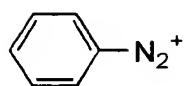
【0096】

【化 3 3】

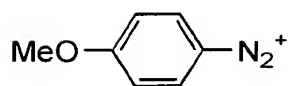


【0097】

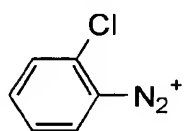
## 【化 3 4】



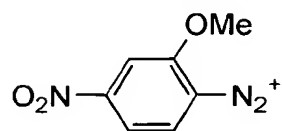
(VIII-a)



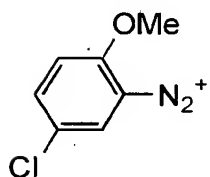
(VIII-b)



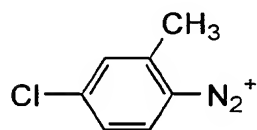
(VIII-c)



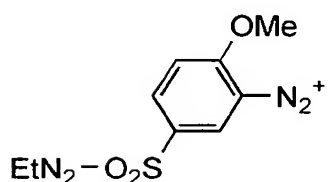
(VIII-d)



(VIII-e)



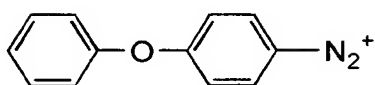
(VIII-f)



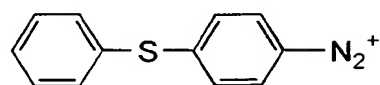
(VIII-g)



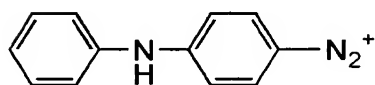
(VIII-h)



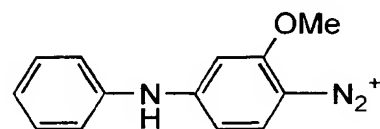
(VIII-i)



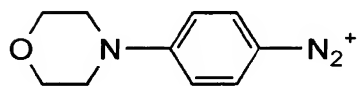
(VIII-j)



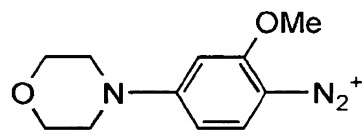
(VIII-k)



(VIII-l)



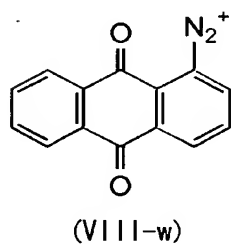
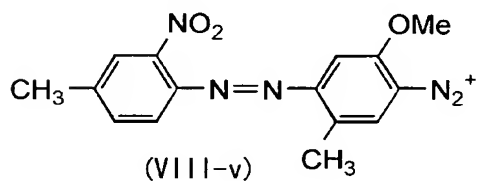
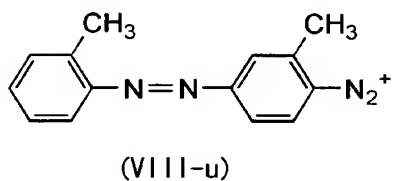
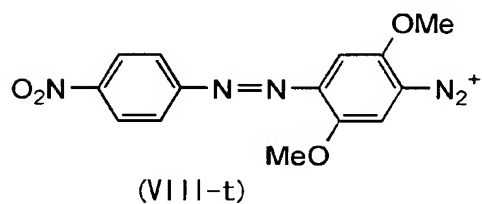
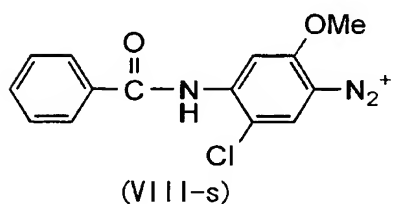
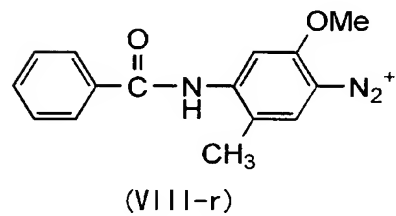
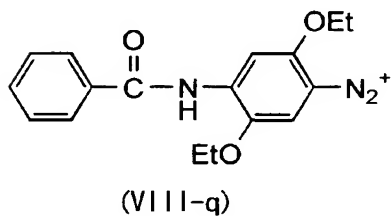
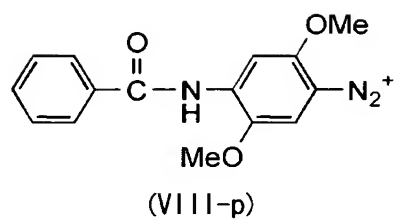
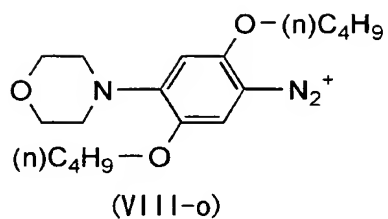
(VIII-m)



(VIII-n)

【0098】

## 【化 35】

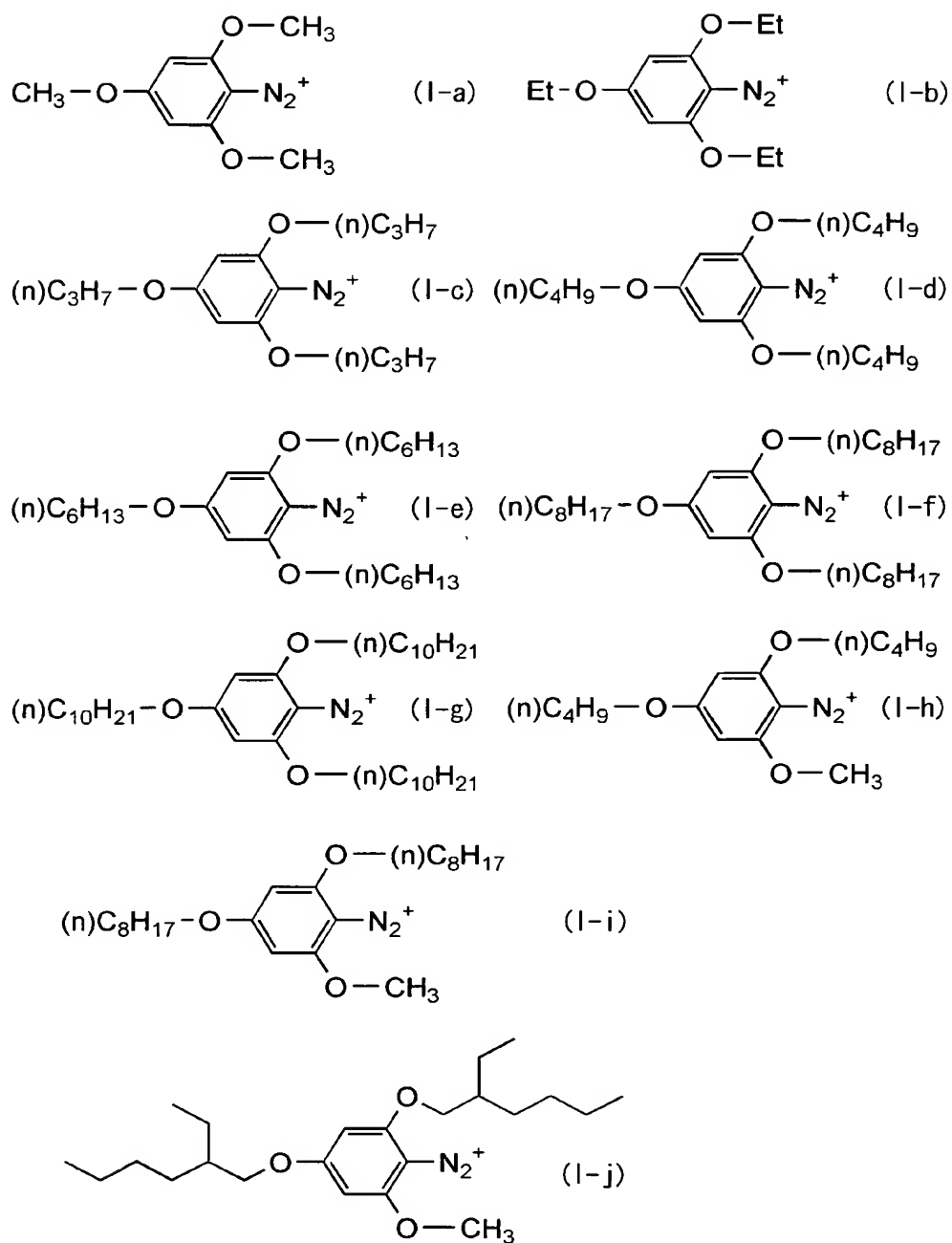


## 【0099】

また、その他のジアゾニウム塩の好ましいカチオン部の具体的な構造としては、以下のものが挙げられる。

## 【0100】

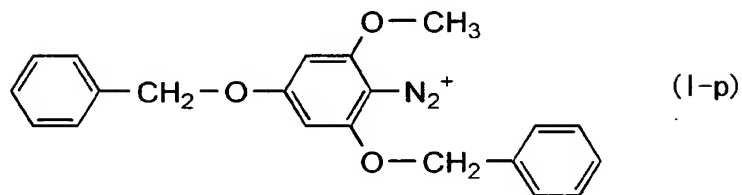
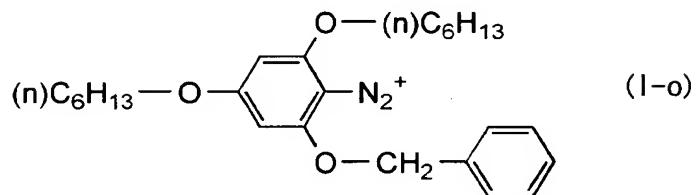
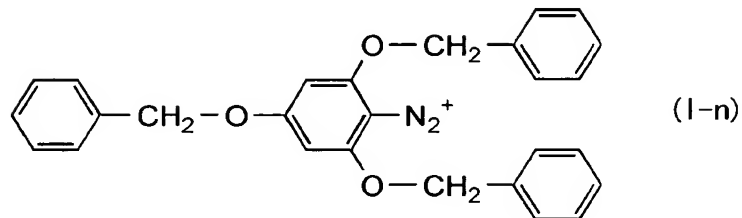
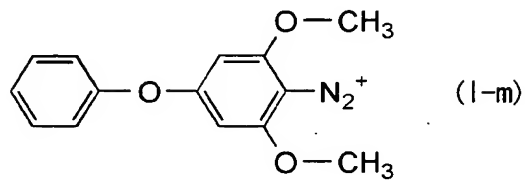
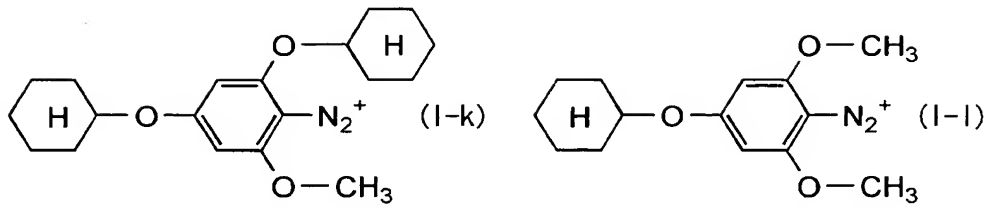
## 【化 3 6】



## 【0101】

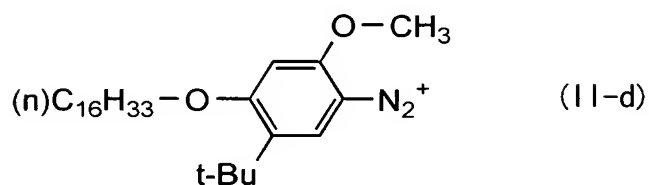
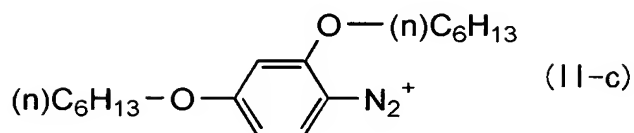
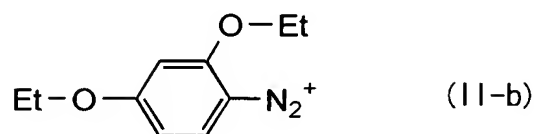
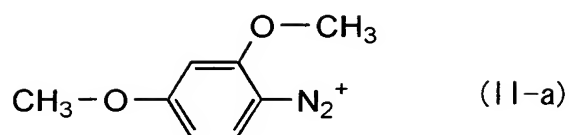


【化 37】



【0102】

## 【化 38】



## 【0103】

一方、これらのオニウム塩のカウンターアニオンのうち、特に良好に用いられるスルホネートイオンの例としては、

- 1) メタンスルホネート、
- 2) エタンスルホネート、
- 3) 1-プロパンスルホネート、
- 4) 2-プロパンスルホネート、
- 5) n-ブタンスルホネート、
- 6) アリルスルホネート、
- 7) 10-カンファースルホネート、
- 8) トリフルオロメタンスルホネート、
- 9) ペンタフルオロエタンスルホネート
- 10) ベンゼンスルホネート
- 11) p-トルエンスルホネート、

- 12) 3-メトキシベンゼンスルホネート、
  - 13) 4-メトキシベンゼンスルホネート、
  - 14) 4-ヒドロキシベンゼンスルホネート、
  - 15) 4-クロロベンゼンスルホネート、
  - 16) 3-ニトロベンゼンスルホネート、
  - 17) 4-ニトロベンゼンスルホネート、
  - 18) 4-アセチルベンゼンスルホネート、
  - 19) ペンタフルオロベンゼンスルホネート、
  - 20) 4-ドデシルベンゼンスルホネート、
  - 21) メシチレンスルホネート、
  - 22) 2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、
  - 23) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホネート、
  - 24) イソフタル酸ジメチル-5-スルホネート、
  - 25) ジフェニルアミン-4-スルホネート、
  - 26) 1-ナフタレンスルホネート、
  - 27) 2-ナフタレンスルホネート、
  - 28) 2-ナフトール-6-スルホネート、
  - 29) 2-ナフトール-7-スルホネート、
  - 30) アントラキノン-1-スルホネート、
  - 31) アントラキノン-2-スルホネート、
  - 32) 9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、
  - 33) 9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、
  - 34) キノリン-8-スルホネート、
  - 35) 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホネート、
  - 36) 8-アニリノ-ナフタレン-1-スルホネート
- などが挙げられる。

【0104】

また、

- 41) m-ベンゼンジスルホネート、

42) ベンズアルデヒド-2, 4-ジスルホネート、  
43) 1, 5-ナフタレンジスルホネート、  
44) 2, 6-ナフタレンジスルホネート、  
45) 2, 7-ナフタレンジスルホネート、  
46) アントラキノン-1, 5-ジスルホネート  
47) アントラキノン-1, 8-ジスルホネート、  
48) アントラキノン-2, 6-ジスルホネート、  
49) 9, 10-ジメトキシアントラセン-2, 6-ジスルホネート、  
50) 9, 10-ジエトキシアントラセン-2, 6-ジスルホネート、  
などのジスルホネート類とオニウム塩カチオン2当量との塩も用いることができる。

#### 【0105】

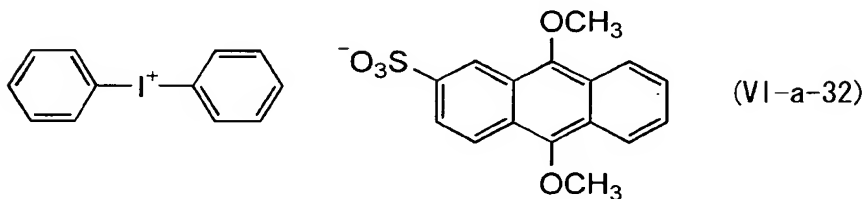
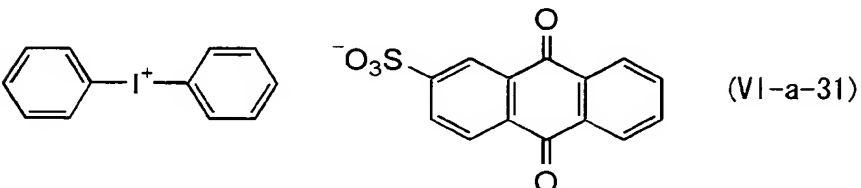
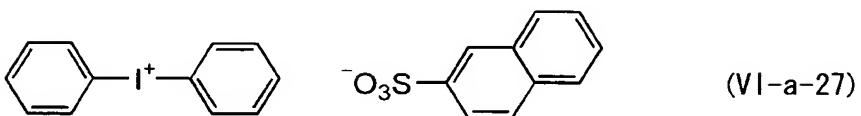
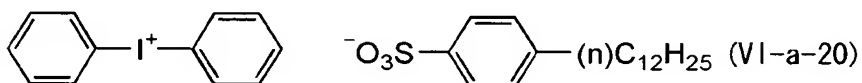
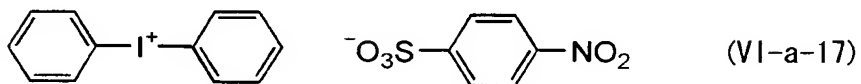
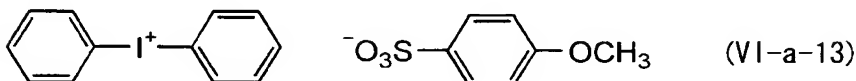
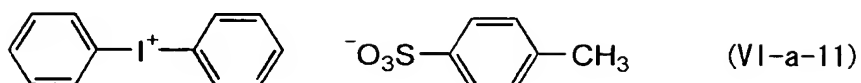
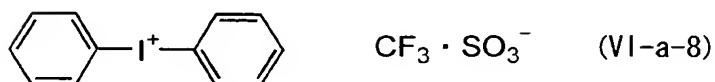
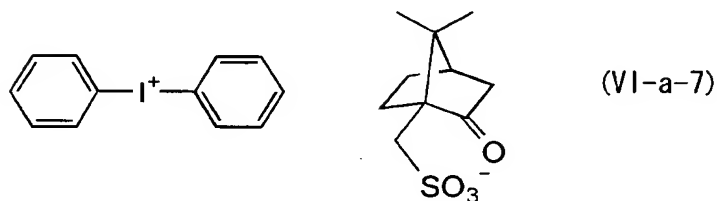
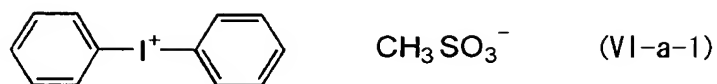
本発明で良好に用いられるオニウム塩スルホネートは、対応するC1-塩などを、スルホン酸またはスルホン酸ナトリウムまたはカリウム塩と水中、あるいはアルコールなどの親水性溶媒と水との混合溶媒中でまぜあわせて塩交換を行うことにより、得ることができる。

オニウム化合物の合成は既知の方法で行うことができ、たとえば丸善・新実験化学講座14-I巻の2・3章(p. 448)、14-III巻の8・16章(p. 1838)、同7・14章(p. 1564)、J. W. Knapczyk他、ジャーナル オブ アメリカン ケミカルソサエティ (J. Am. Chem. Soc.) 91巻、145 (1969)、A. L. Maycock他、ジャーナル オブ オーガニック ケミストリイ (J. Org. Chem.) 351巻、2532 (1970)、J. V. Crivello他、ポリマー ケミストリイ エディション (Polym. Chem. Ed.) 18巻、2677 (1980)、米国特許第2, 807, 648号、同4, 247, 473号、特開昭53-101331号、特公平5-53166号公報等に記載の方法で合成することができる。

本発明で酸発生剤として良好に使用されるオニウム塩スルホネートの好ましい例を以下に示す。

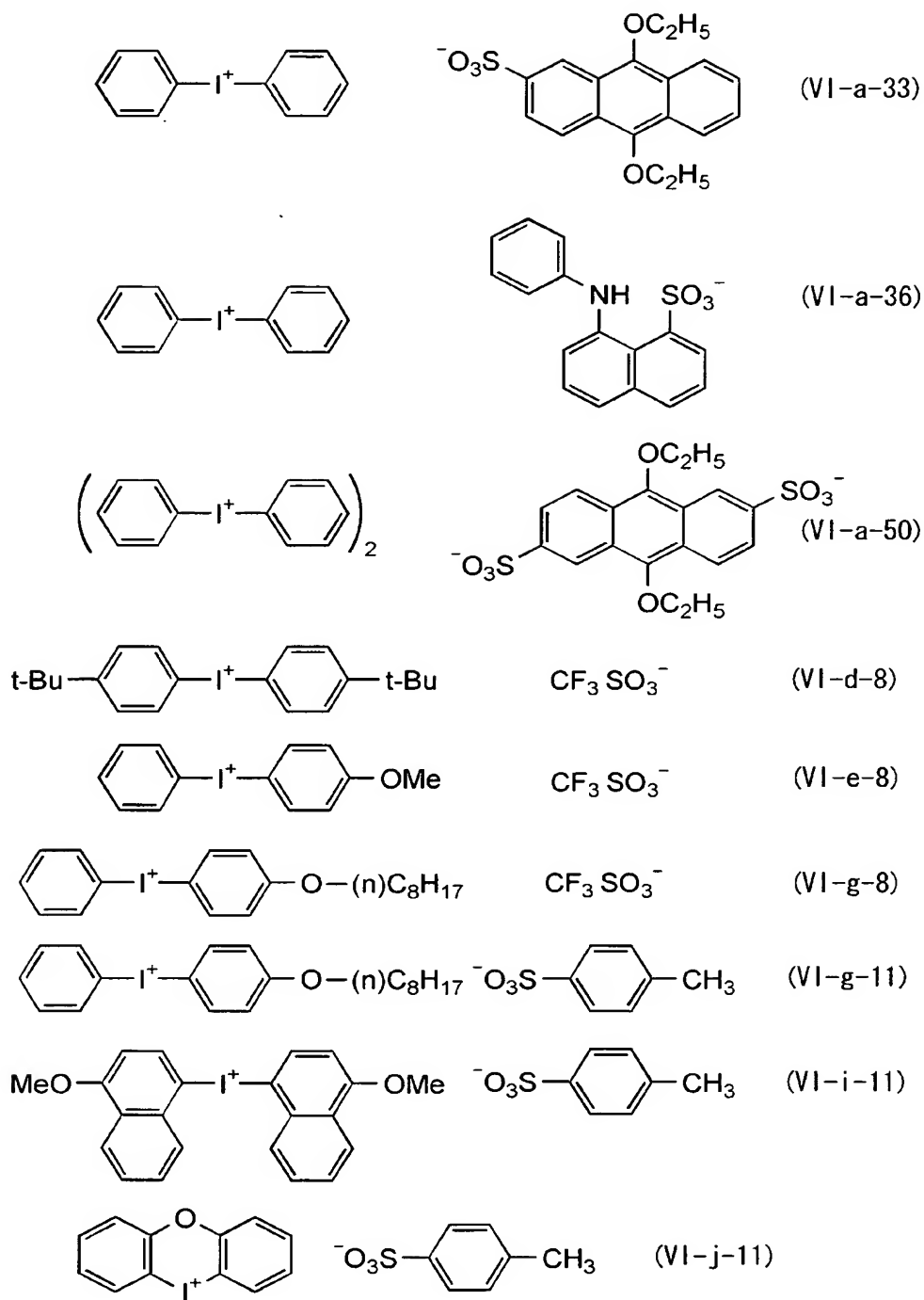
**【 0 1 0 6 】**

【化 3 9】



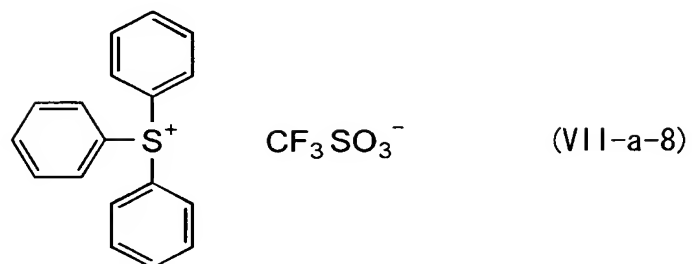
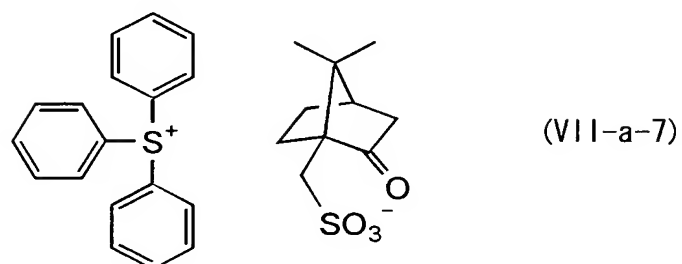
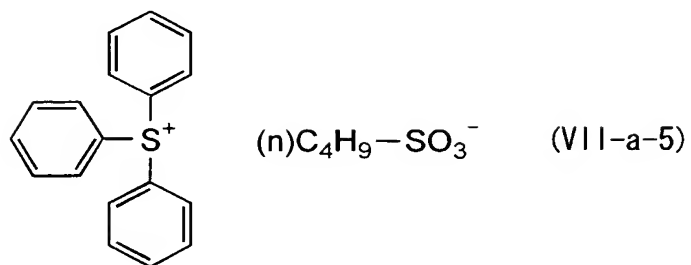
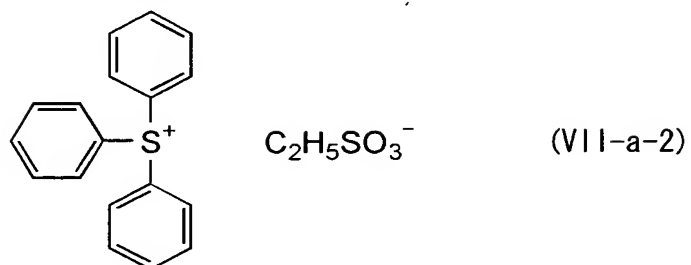
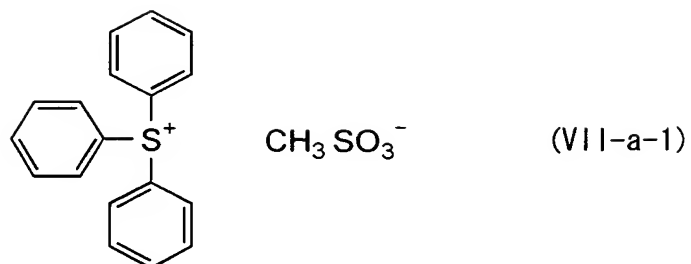
**【 0 1 0 7 】**

## 【化 40】



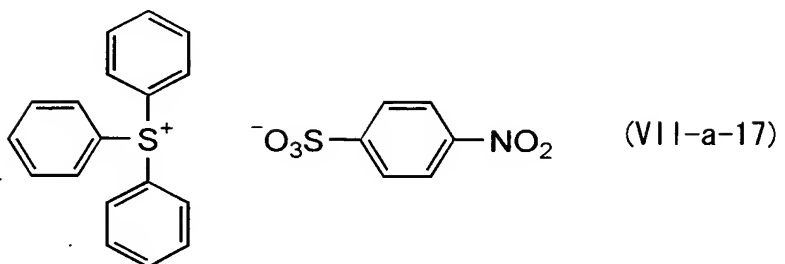
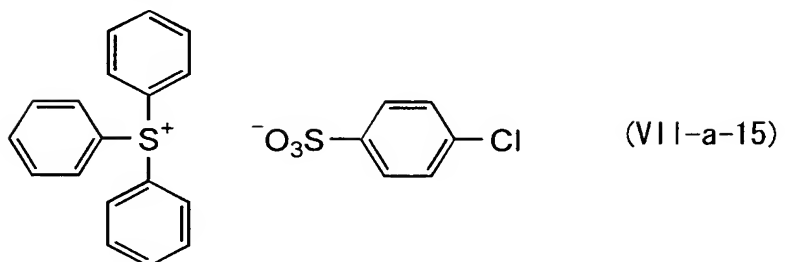
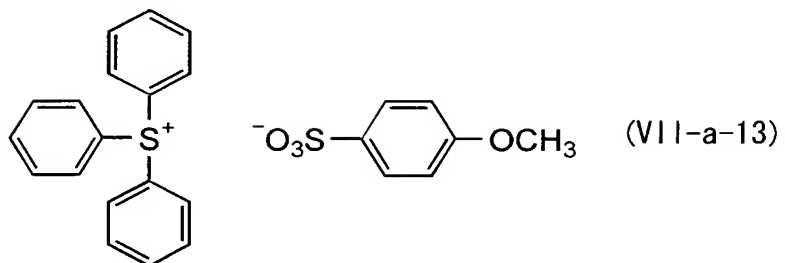
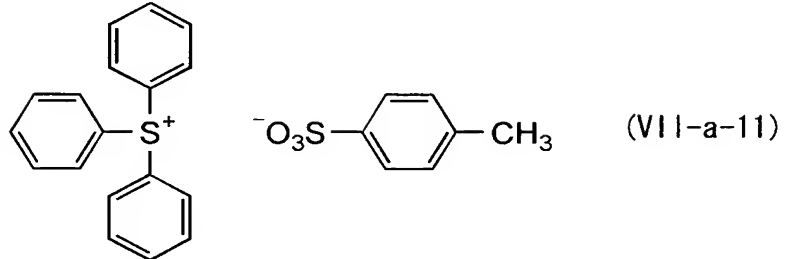
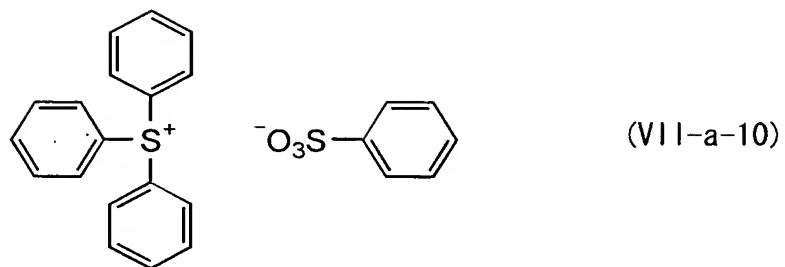
## 【0108】

【化 4 1】



【0 1 0 9】

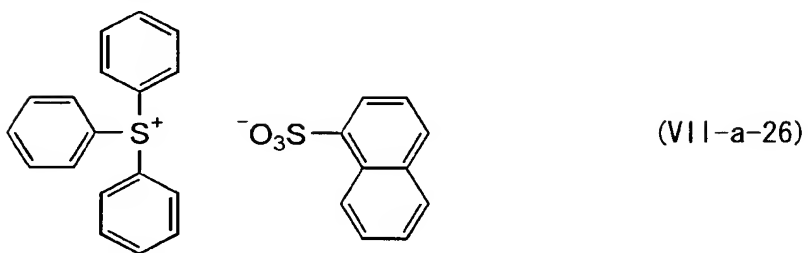
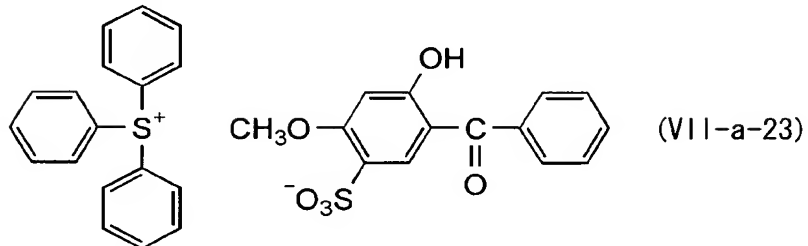
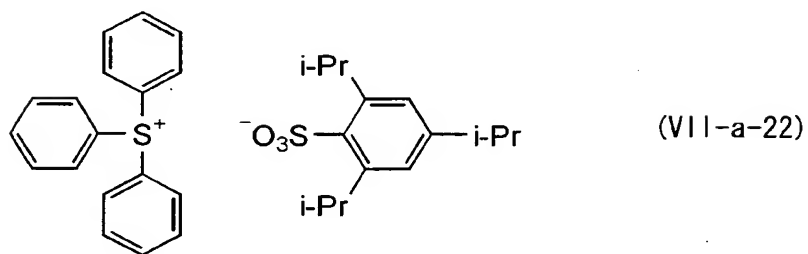
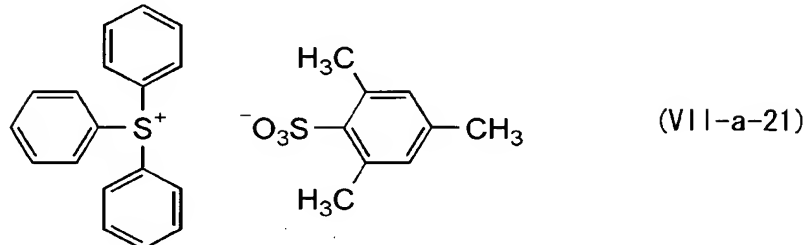
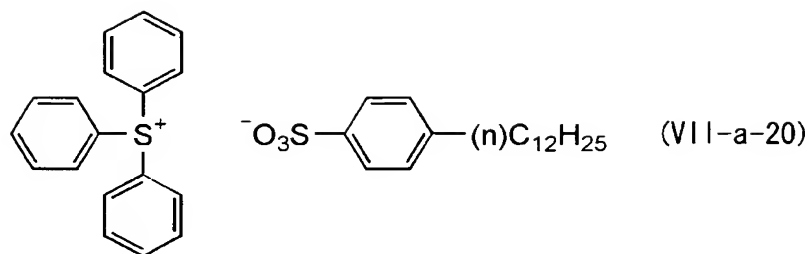
【化 4 2】



【0110】

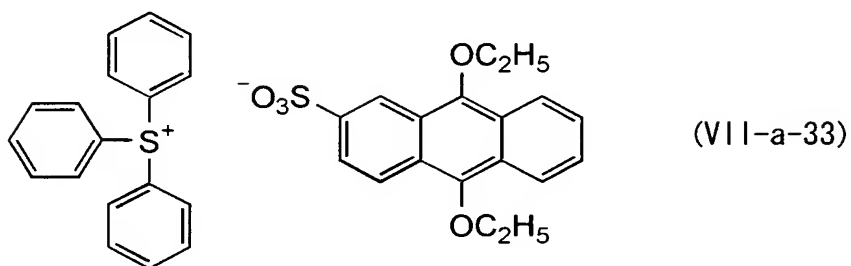
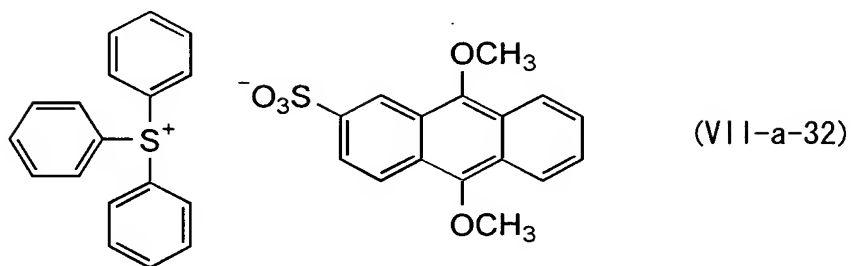
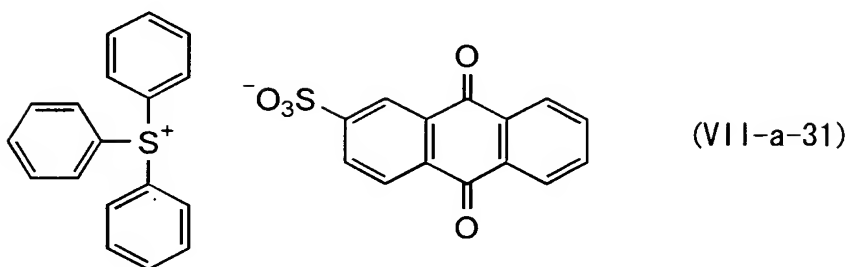
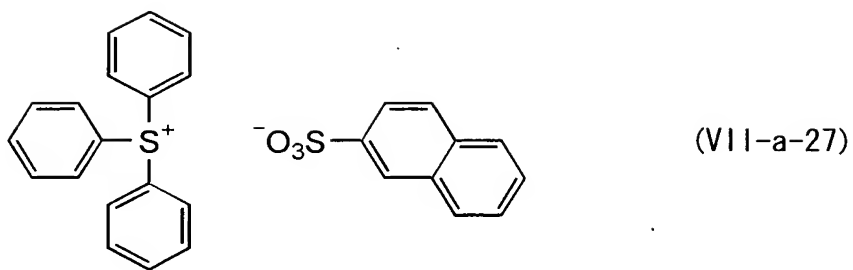


【化 4 3】



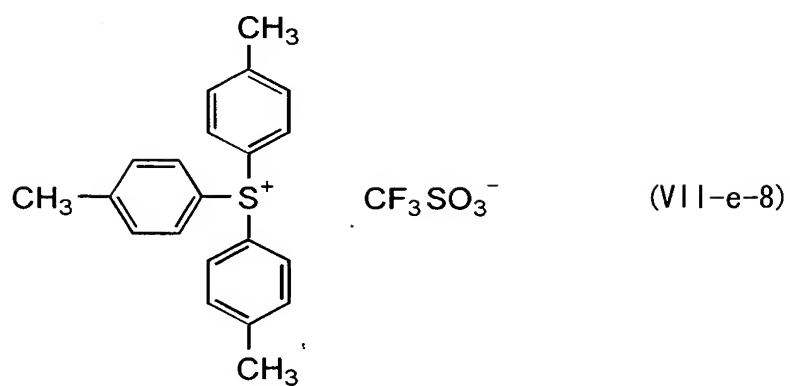
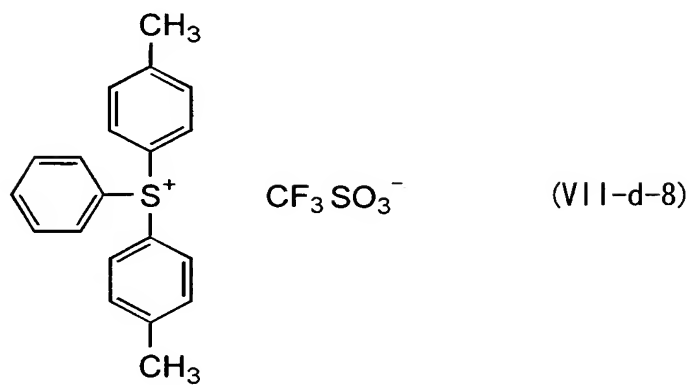
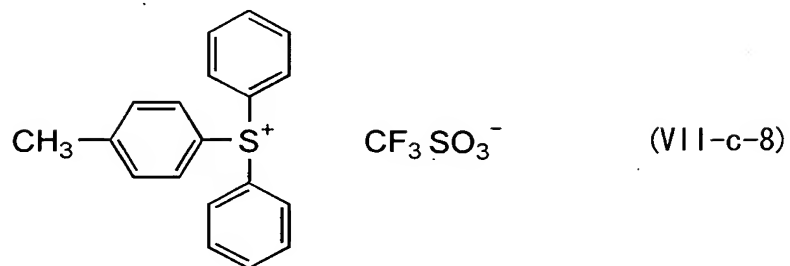
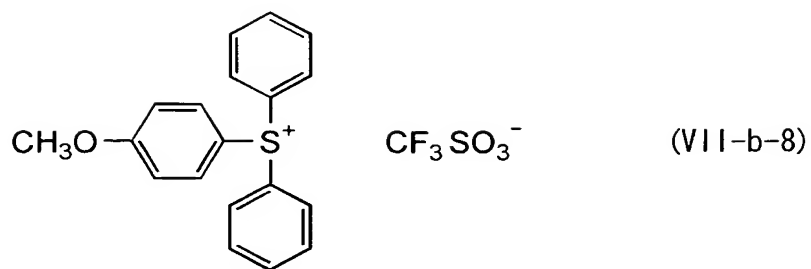
【0 1 1 1】

【化 4 4】



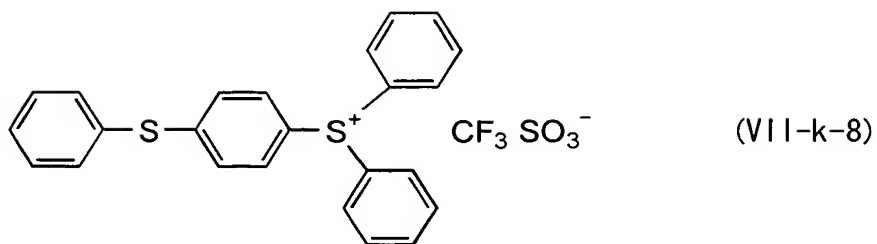
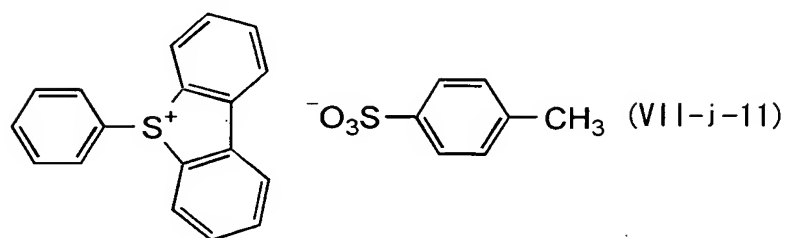
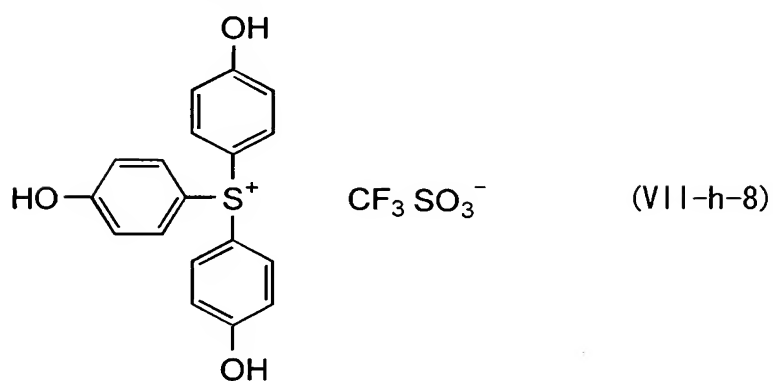
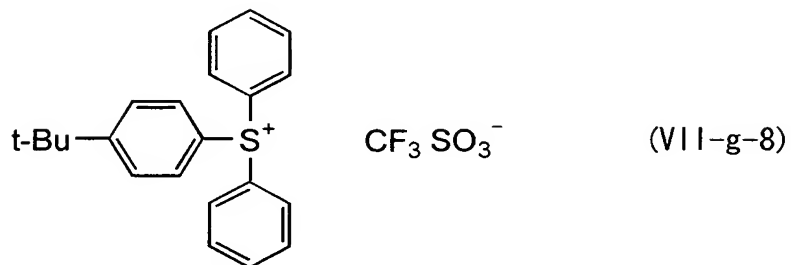
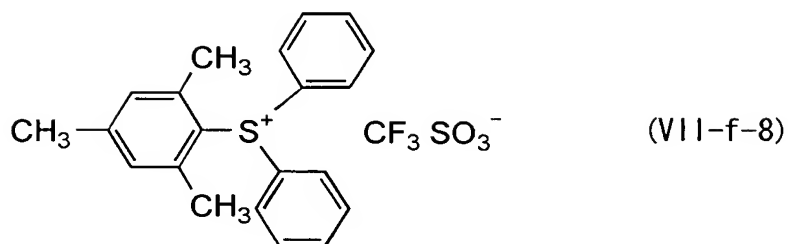
【0 1 1 2】

【化 4 5】



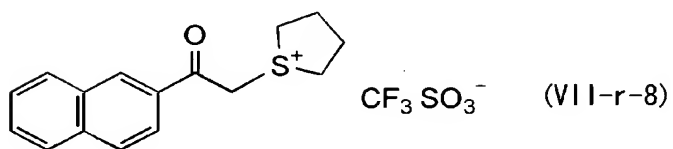
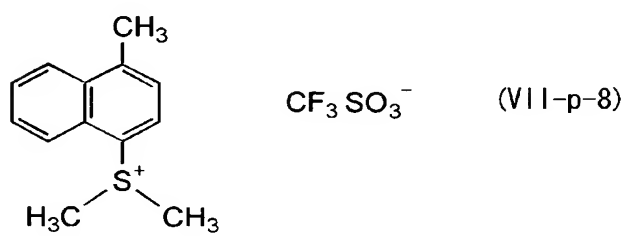
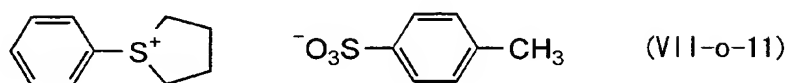
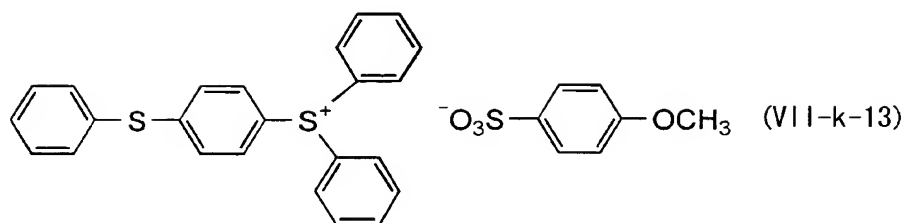
【0113】

【化 4 6】



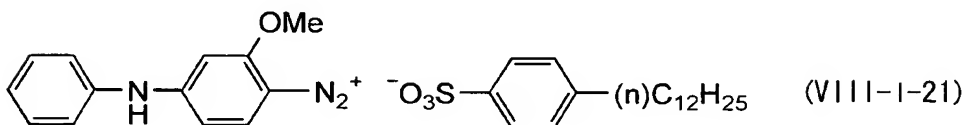
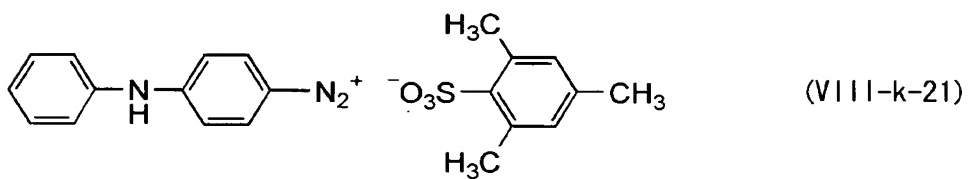
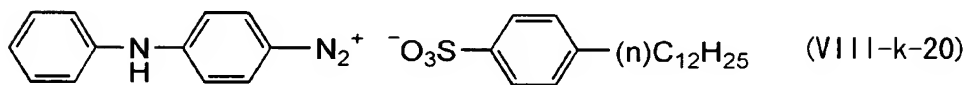
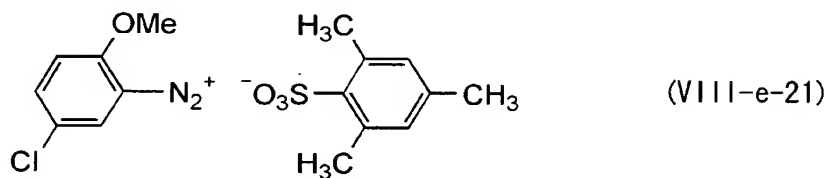
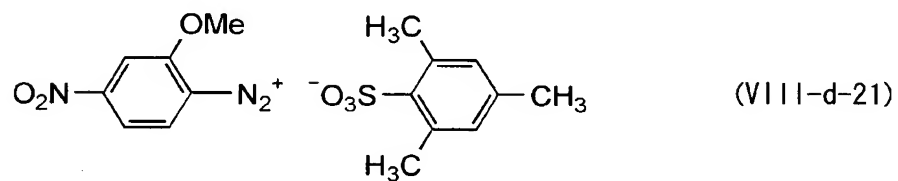
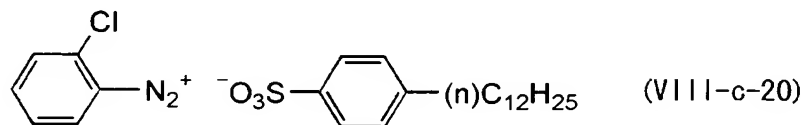
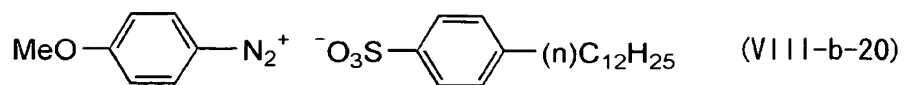
【0114】

【化 4 7】



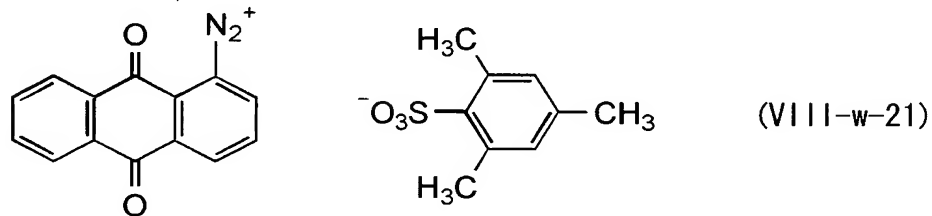
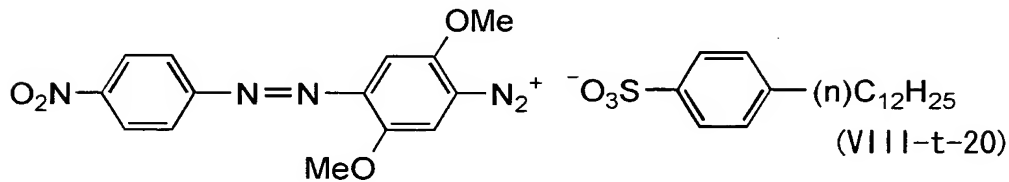
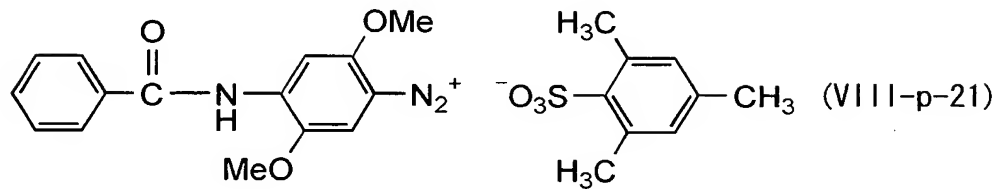
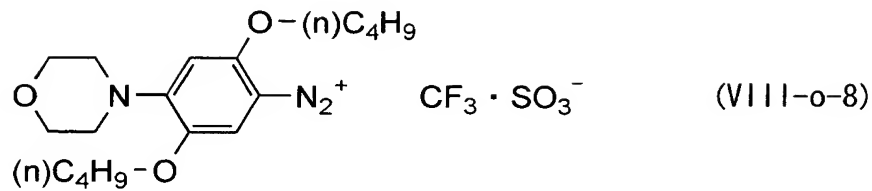
【0115】

## 【化 4 8】



## 【0116】

## 【化 4 9】



## 【0117】

これらの酸発生剤は、中間層材料組成物の全固形分に対し0.01～50質量%、好ましくは0.1～25質量%、より好ましくは0.5～20質量%で組成物中に添加される。

これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

## 【0118】

(4) 本発明の用いられる溶剤 (D成分)

本発明に使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール

モノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ヘキサン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。溶媒の選択は、本発明のポジ型フォトレジスト組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要である。また、溶媒に含まれる水分はレジスト諸性能に影響するため少ない方が好ましい。

これらの内で溶解性、塗布性の観点で特に好ましい溶剤は、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、酢酸ブチルである。

#### 【0119】

##### (5) 界面活性剤 (E成分)

本発明の組成物は、界面活性剤としてフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明の組成物が上記界面活性剤とを含有することにより、ウエハー面内における塗布膜厚のばらつきが少なく、またボイドを形成せずに均一な塗膜を得ることができる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720



号明細書、同 5360692 号明細書、同 5529881 号明細書、同 5296330 号明細書、同 5436098 号明細書、同 5576143 号明細書、同 5294511 号明細書、同 5824451 号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップ EF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラード FC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファック F171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロン S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾル S-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー KP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

#### 【0120】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2

元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

#### 【0121】

界面活性剤の使用量は、中間層材料組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

#### 【0122】

尚、本発明においては、上記フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタ

ンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

#### 【0123】

さらに本発明の組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

#### 【0124】

上記組成物の固形分は、前記溶剤に溶解し固形分濃度として、1～40質量%溶解することが好ましい。より好ましくは2～30質量%、更に好ましくは3～20質量%である。

#### 【0125】

また、本発明の組成物は異物等を除去する目的で、溶媒で溶液として調製した後、通常たとえば口径0.05～0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって用いることが好ましい。

#### 【0126】

本発明の組成物には、必要に応じて更に、染料及び分光増感剤等を含有させることができる。

#### 【0127】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル

-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。

#### 【0128】

本発明で利用できる好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエン化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

#### 【0129】

更に、下記に挙げるような分光増感剤を添加することができる。好適な分光増感剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニル-ビス（5, 7-ジメトキシカルボニルクマリ）及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波を低減できる。

#### 【0130】

上記の下層レジストとしては、適当な有機高分子膜が用いられるが、各種公知のフォトレジストを使用してもよい。たとえば、フジフイルムアーチ社製 F H シリーズ、F H i シリーズ或いは住友化学社製 P F I シリーズの各シリーズを例示することができる。

#### 【0131】

本発明の積層物は、基板上に下層レジスト層を形成する。この層の形成は、下層レジスト層に含有される化合物を、適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピコート法、スプレー法等により塗布することにより行われる。下層レジスト層の膜厚は、 $0.1 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.25 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ より薄いと、反射防止や耐ドライエッチング性の観点で好ましくなく、また $4.0 \mu\text{m}$ より厚いとアスペクト比が高くなりすぎて、形成した微細パターンが倒れやすいという問題があり、やはり好ましくない。

#### 【0132】

次いで、中間層の形成を行うが、その前に、下層レジスト層を熱処理することが好ましい。熱処理の温度としては、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、さらには $170 \sim 240^\circ\text{C}$ が好ましく、 $180 \sim 230^\circ\text{C}$ が特に好ましい。 $150^\circ\text{C}$ より温度が低いと、中間層を塗布する際に、下層レジスト層とインターミキシングを起こしやすく、また $250^\circ\text{C}$ を超えると下層レジスト中のポリマーの分解劣化が起こりやすいので、それぞれ好ましくない。この熱処理は、ホットプレートや熱オーブン等の装置を用いて行うことができる。

また、熱処理の時間は、上記熱処理温度によって異なるが、 $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の熱処理の場合で、 $10 \text{ 秒} \sim 1000 \text{ 秒}$ の範囲に設定されることが好ましく、さらには $20 \sim 600 \text{ 秒}$ が好ましい。 $10 \text{ 秒}$ より短いと熱硬化が不十分で中間層とのインターミキシングを起こしやすく、また $1000 \text{ 秒}$ より長い場合は、基板の処理枚数が低下し、それぞれ好ましくない。

#### 【0133】

次いで、中間層を下層レジスト層の上に形成させるが、上記の下層レジスト層の形成と同様に行うことができる。中間層の膜厚は、 $0.02 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であ

ることが好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.04 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である。 $0.02 \mu\text{m}$ より薄いと、下層レジスト層へのパターン転写性が劣ったり、塗布膜のピンホールが生じ、また、 $0.6 \mu\text{m}$ より厚いと、エッチングによる寸法シフトが大きくなるため、それぞれ好ましくない。

#### 【0134】

次いで、上層レジスト層の形成を行うが、その前に、中間層を熱処理することが好ましい。熱処理の温度としては、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、さらには $170 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $180 \sim 240^\circ\text{C}$ が特に好ましい。 $150^\circ\text{C}$ より温度が低いと、上層レジスト層を塗布する際に、中間レジスト層とインターミキシングを起こしやすく、また $250^\circ\text{C}$ を超えると下層レジスト中のポリマーの分解劣化が起こりやすいので、それぞれ好ましくない。この熱処理は、ホットプレートや熱オープン等の装置を用いて行うことが出来る。

また、熱処理の時間は、上記熱処理温度によって異なるが、 $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の熱処理の場合で、 $10 \text{秒} \sim 1000 \text{秒}$ の範囲に設定されることが好ましく、さらには $20 \sim 600 \text{秒}$ が好ましい。 $10 \text{秒}$ より短いと熱硬化が不十分で中間層とのインターミキシングを起こしやすく、また $1000 \text{秒}$ より長い場合は、基板の処理枚数が低下し、それぞれ好ましくない。

#### 【0135】

次いで、上層レジスト層を中間層の上に形成させるが、上記の下層レジスト層の形成と同様に行うことができる。上層レジスト層の膜厚は、 $0.03 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.04 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.05 \sim 0.45 \mu\text{m}$ である。 $0.03 \mu\text{m}$ より薄いと、中間層へのパターン転写性が劣ったり、塗布膜のピンホールが生じ、また、 $0.6 \mu\text{m}$ より厚いと、リソグラフィー性能が劣るため、それぞれ好ましくない。ここで、上層レジスト層としては、近紫外光、KrF、ArF、F<sub>2</sub>、EUV、EB及びX線の各光源にそれぞれ適したポジ型或いはネガ型のレジストを用いることが可能である。

#### 【0136】

得られた 3 層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第 1 段階として、まず上層のレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行う。必要に応じてマスク合わせを行い、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶もしくは不溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

#### 【0 1 3 7】

次いで、第 2 段階としてドライエッチングを行うが、この操作は上記上層のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとして  $\text{CHF}_3$  系ガスのプラズマエッチングにより実施し、微細なパターンが形成される。この  $\text{CHF}_3$  系ガスプラズマエッチングによる中間層のエッチングは、従来の酸化膜などの基板のエッチング加工に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして  $\text{CHF}_3$  系ガス或いは  $\text{CF}_4$  系ガスを使用して実施することができる。

#### 【0 1 3 8】

次いで、第 3 段階として下層のドライエッチングを行うが、この操作は上記中間層組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンが形成される。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のフォトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行われるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。酸素ガスに亜硫酸ガス等のガスを混合して用いることもできる。

#### 【0 1 3 9】

#### 【実施例】

以下、実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

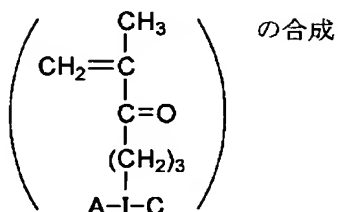
#### 【0 1 4 0】

合成例 1 (A-1) の合成

## (1) マクロマー

【0141】

【化50】



【0142】

上記マクロマーの合成は、Macromolecules 1995, 28, 8435-8437, J. Am. chem. Soc. 1990, 112, 1931に記載の方法に基づき合成した。A-I-Cは、すべての $R_1$ がイソブチル基である一般式(A-I)で表される基を意味する。

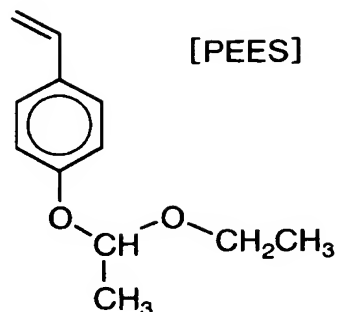
## (2) (A-1)の合成

上記マクロマー 11.32 g、PEES (下記構造) 1.54 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 34.8 g に加えた後、窒素気流下 70℃ に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬(株)製開始剤 V-65 を前記モノマーの総モル数の 3.3 mol% を 2 時間置きに 3 回添加し、最後に 5 時間反応させた。反応混合物を 2.0 リットルの超純水中に投入し、粉体を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メチルエチルケトン 90 ml に溶解した。これに 4 N 塩酸を添加し、6 時間加熱還流することにより加水分解させた後、1.5 リットルの超純水中に激しく揮拌しながら滴下、再沈を行なった。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥機中で 120℃、12 時間乾燥し、樹脂(A-1)を得た。得られた樹脂(A-1)の重量平均分子量は 17,000 であった。

【0143】



## 【化 5 1】



同様にして (A-2) ~ (A-16) の重合体を得た。

## 【0144】

## 実施例

## (1) 下層レジスト層の形成

6 インチシリコンウェハに F H i - 0 2 8 D D レジスト (富士フイルムオーリン社製 i 線用レジスト) を東京エレクトロン製スピンコーター M a r k 8 を用い塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚 0.55 μm の均一膜を得た。

これをさらに 200℃、3分加熱し、膜厚 0.40 μm の下層レジスト層を得た。

## 【0145】

## (2) 中間層の形成

表-1 に示した組成の中間層組成物溶液を調製し、得られた溶液を 0.1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、中間層組成物を得た。

上記の下層レジスト層の上に、中間層組成物を同様に塗布し、200℃5分加熱して、膜厚 0.10 μm の中間層を得た。

## 【0146】

## (3) 上層レジスト層の形成

以下に示した組成の上層レジスト液を調製し、得られた溶液を 0.1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、上層レジスト組成物を得た。

上記の中間層の上に、上層レジスト組成物を同様に塗布し、120℃、90秒加熱して、膜厚 0.30 μm の上層レジスト層を得た。

## 【0147】

こうして得られたウェハを I S I 社製 A r F エキシマステッパ 9300 に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

その後、クリーンルーム内で 120℃、90 秒加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液（2.38 質量%）で 60 秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た（上層パターン）。さらにプラズマシステム製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置 DES-245R を用い、上記上層パターンを有するウェハをエッチング（ドライ現像）し、中間層にパターン形成した。エッチングガスは  $\text{CHF}_3$ 、圧力は 30 ミリトル、印加パワー 100 mW/cm<sup>2</sup> とした。形成されたパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

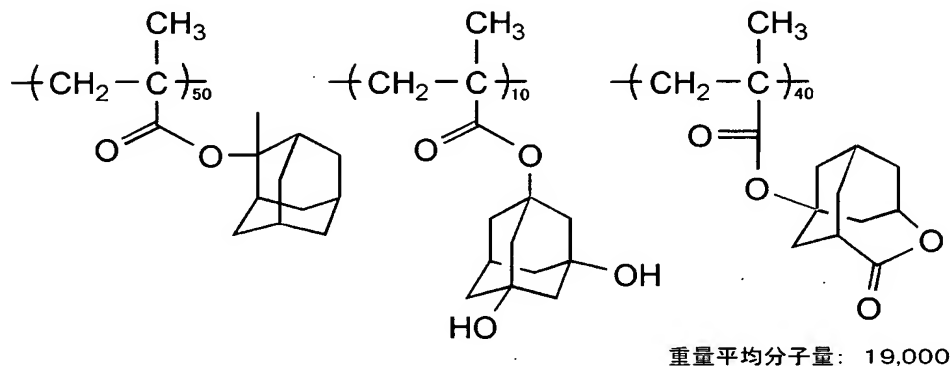
# 【0148】

[上層レジスト溶液の調製]

ポリマー； 11.6 g

# 【0149】

【化 52】

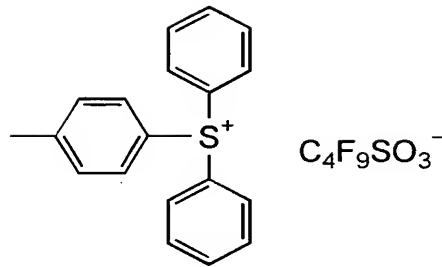


# 【0150】

酸発生剤； 0.36 g

# 【0151】

## 【化 5 3】



## 【0152】

塩基性化合物; 0.024 g

1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン

界面活性剤; 0.01 g

メガファック F-176 (大日本インキ (株) 製)

溶剤; 88 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

## 【0153】

下記の方法により上層パターンの断面形状及び上層パターンをマスクにして中間層をエッチングした後のラインエッジラフネス (LER) を評価した。

(1) 上層パターンの断面形状

上層レジストをパターニングした後、そのパターンの断面形状を観察した (日立製 S-4200)。

(2) 上層パターンの剥れ現象

上層レジストをパターニングした後、上層パターンの剥れ現象を観察した (日立製 S-9200)。

- ・上層パターンの剥れ現象が見られないもの; ○
- ・上層パターンの剥れ現象が観察されるもの; ×

(3) ラインエッジラフネス (LER)

中間層をエッチング後、6 インチシリコンウェハー面内の異なった位置 (50 箇所) において 120 nm のライン (ライン/スペース = 1/1) の寸法 (測定点; 30 ポイント) を測定し (日立製 S-9200)、実測値 - 120 nm の分

散を求め、 $3\sigma$ を算出した。値が小さい程、LERが良好である。

【0 1 5 4】

(4) 中間層塗布液の保存安定性

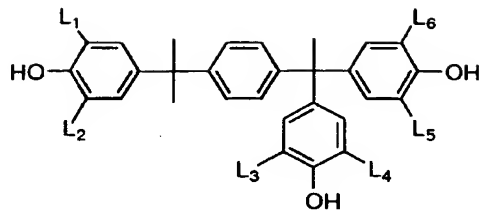
中間層塗布液調製直後と40℃、1週間保存後（促進テスト）の膜厚の変化率を測定した。変化率（%）が小さい程、保存安定性が良好である。

ここで用いた（B）成分、（C）成分、（D）成分、及び（E）成分を以下に示す。また、比較例に用いた中間層も併せて記載する。

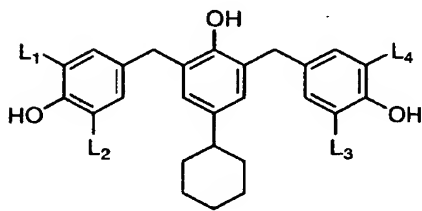
【0 1 5 5】

## 【化 5 4】

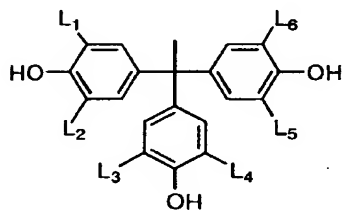
B-1;

[ L<sub>1</sub>~L<sub>6</sub>: -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ]

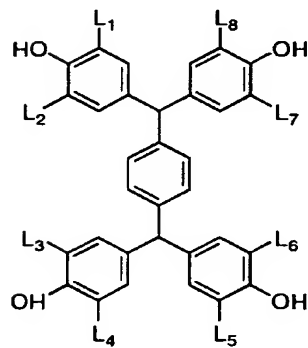
B-2;

[ L<sub>1</sub>~L<sub>4</sub>: -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ]

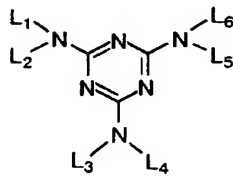
B-3;

[ L<sub>1</sub>~L<sub>6</sub>: -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ]

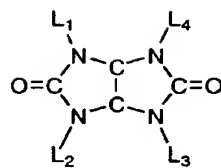
B-4;

[ L<sub>1</sub>~L<sub>8</sub>: -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ]

B-5;

[ L<sub>1</sub>~L<sub>6</sub>: -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ]

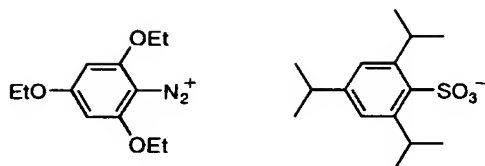
B-6;

[ L<sub>1</sub>~L<sub>4</sub>: -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ]

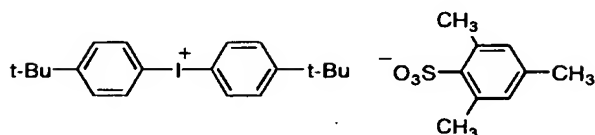
## 【0 1 5 6】

## 【化 5 5】

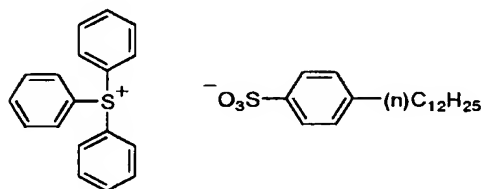
C-1;



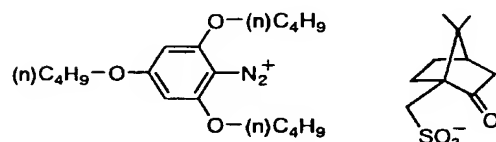
C-2;



C-3;



C-4;



## 【0157】

D-1; プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D-2; 2-ヘプタノン

D-3; シクロヘキサノン

D-4; メトキシプロピオン酸メチル

D-5; 酢酸ブチル

E-1; メガファック R08 (大日本インキ (株) 製)

## 【0158】

[比較例 1 に用いた中間層]

日本特許第 2901044 号の方法に従って比較例 1 に用いた中間層を調製した。その他は、実施例と同様の方法により評価を実施した。

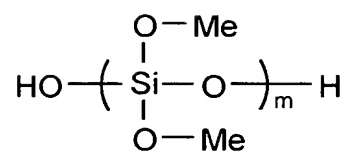
## 【0159】

&lt;比較例 1 の中間層塗布液の調製&gt;

Mw 20,000 の下記化合物; 19 g

【0160】

【化56】

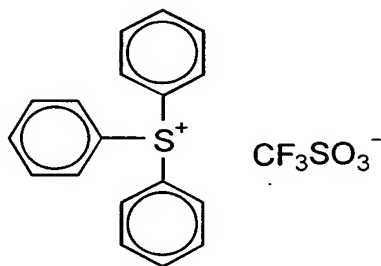


【0161】

酸発生剤; 0.825 g

【0162】

【化57】



【0163】

モノクロロベンゼン; 178 g

実施例と同様に、下層レジスト上に比較例1の中間層塗布液を塗布し、その後Xe-Hgランプで5分間露光した以外は実施例と同様の方法で評価を実施した。

【0164】

【表 1】

表-1

実施例	A成分	B成分	C成分	D成分	E成分
1	A-2(1.0g)	B-1(0.15g)	C-1(0.05g)	D-1(19g)	E-1(0.006g)
2	A-5(1.0g)	B-2(0.15g)	C-2(0.05g)	D-2(19g)	—
3	A-1(1.0g)	B-1(0.15g)	C-3(0.05g)	D-3(19g)	E-1(0.006g)
4	A-3(1.0g)	B-1(0.15g)	C-1(0.05g)	D-4(19g)	—
5	A-7(1.0g)	B-5(0.15g)	C-2(0.05g)	D-5(19g)	E-1(0.002g)
6	A-4(1.0g)	B-3(0.15g)	C-3(0.05g)	D-1(19g)	—
7	A-6(1.0g)	B-1(0.15g)	C-1(0.05g)	D-1(19g)	E-1(0.004g)
8	A-8(1.0g)	B-4(0.15g)	C-1(0.05g)	D-2(19g)	—
9	A-10(1.0g)	B-6(0.15g)	C-4(0.05g)	D-3(19g)	E-1(0.006g)
10	A-11(1.0g)	B-1(0.15g)	C-2(0.05g)	D-1(19g)	—
11	A-9(1.0g)	B-2(0.15g)	C-3(0.05g)	D-5(19g)	E-1(0.006g)
12	A-13(1.0g)	B-1(0.15g)	C-4(0.05g)	D-1(19g)	—
13	A-16(1.0g)	B-5(0.15g)	C-1(0.05g)	D-5(19g)	E-1(0.006g)
14	A-12(1.0g)	B-3(0.15g)	C-2(0.05g)	D-2(19g)	—
15	A-14(1.0g)	B-4(0.15g)	C-3(0.05g)	D-3(19g)	E-1(0.006g)
16	A-15(1.0g)	B-1(0.15g)	C-4(0.05g)	D-4(19g)	—

【0165】

比較例 1：ポリ（ジメトキシシロキサン）及び酸発生剤から構成される中間層塗布液

【0166】

【表 2】

表-2

実施例	中間層塗布液の保存安定性	上層レジストパターンの形状	上層レジストのパターン剥れ	中間層エッチング後のLER(nm)
1	0.9%	矩形	○	2
2	0.7%	矩形	○	3
3	0.8%	矩形	○	3
4	0.6%	矩形	○	4
5	1.7%	矩形	○	10
6	0.9%	矩形	○	3
7	0.7%	矩形	○	2
8	0.9%	矩形	○	5
9	1.9%	矩形	○	8
10	1.0%	矩形	○	7
11	1.1%	矩形	○	6
12	1.0%	矩形	○	10
13	2.1%	矩形	○	5
14	1.2%	矩形	○	5
15	1.1%	矩形	○	7
16	1.0%	矩形	○	4
比較例 1	16%	裾引き形状	×	28

【0167】



実施例 1 ～ 1 6 と比較例 1 の評価結果から以下のことが明らかである。

すなわち、本発明の 3 層レジストプロセス用の中間層材料組成物及びそれを用いたパターン形成方法により比較例に比べて中間層塗布液の保存安定性に優れ、上層レジストパターンの形状、パターン剥れ及び中間層エッチング後の L E R の点においても極めて優れた性能を発揮することができる。

#### 【 0 1 6 8 】

##### 【発明の効果】

本発明により、有機溶剤に可溶であり、保存安定性に優れ、かつ上層レジストパターンニング時に裾引き形状、パターン剥れ、ラインエッジラフネスに問題のない 3 層レジストプロセス用中間層材料組成物及びパターン形成方法が提供される。

。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機溶剤に可溶であり、保存安定性に優れ、かつ上層レジストパターンニング時に裾引き形状、パターン剥れ、ラインエッジラフネスに問題のない3層レジストプロセス用中間層材料組成物及びパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素原子-酸素原子結合を有する特定構造を側鎖に有する繰り返し単位を含む重合体（A成分）を含有することを特徴とする多層レジストプロセス用中間層材料組成物及びそれを用いたパターン形成方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 5 6 7 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社